ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILHET, ing. dir. de la maison Christofle; M. BOURGEOIS, répétiteur à l'École polytechnique
BOURGOIN, professeur à l'École de pharm.; BOUTAN, ingénieur des Mines
BRESSON, ancien directeur des mines et usines de la Société autrichienne des chemins de fer de l'État
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; AD. CARNOT, directeur des études de l'École des mines;
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; CLÈVE, profess. à l'Université d'Upsal; CUMENGE, ingén. en chef des mines
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBIZE, ingénieur en chef des manuf. de l'État
DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, directeur des teintures des manuf. de l'État; DEHÉRAIN, prof. au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX prof. à l'Instit. agronom.; DUPRÉ, s.-dir. du labor. municipal; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État
EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire; DE FORCRAND, docteur ès sciences; FUCHS, ing. en chef des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GRUNER, inspecteur général des mines; GUNTZ, maître de conférence à la Faculté des sciences de Nancy
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, examin. à l'École polytechnique
LODIN, ing. des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines; MARGOTTET, prof. à la Faculté des sciences de Dijon
MARGUERITTE, président du conseil d'admin. de la compagnie paris. du gaz
MATHEY, dir. des houillères de Blanzy; MEUNIER (STANISLAS), aide-natur. au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'Éc. de pharm.
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, dir. des travaux pratiques de Chimie au cons. des arts et métiers; NIVOIT, profess. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'École polytechnique; OGIER, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal au laboratoire municipal; PARMENTIER, profes. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de produits chim. du midi; PERSOZ fils, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie
RIBAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, professeur à l'École polytechnique; SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à l'École de pharmacie de Nancy
SCHLŒSING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingén. des manuf. de l'État
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VERNEUIL, professeur de chimie
VIEILLE, ing. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon; WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc.

TOME III. — MÉTAUX

16e *Cahier*. — **L'Or**

Par MM. E. CUMENGE et Edmond FUCHS

Ingénieurs en chef des mines

AVEC LA COLLABORATION

De MM. F. ROBELLAZ, Ch. LAFORGUE, Ed. SALADIN

Ingénieurs civils des mines

PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER,
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1888

15551 — PARIS. IMPRIMERIE GÉNÉRALE A. LAHURE

9, RUE DE FLEURUS, 9

L'OR

Au

Équivalent. 98,33
Poids atomique. 196,64



AVANT-PROPOS

L'étude complète de l'or, comme celle des métaux en général, comprend trois parties distinctes :

La première embrasse les *propriétés intrinsèques* du métal précieux, ainsi que ses *relations avec les autres corps;* elle est du domaine de la **chimie** et s'effectue dans le LABORATOIRE.

La seconde recherche les *formes* sous lesquelles l'or se présente dans la nature, ainsi que les *lieux d'origine* et les *gisements* où il est concentré; elle est du ressort de la **minéralogie** et de la **géologie**; la NATURE est le champ de ses investigations.

La troisième décrit les procédés employés pour arriver à l'*extraction* et l'*élaboration* de l'or. Elle s'effectue dans les CENTRES DE TRAVAIL DE L'INDUSTRIE, et relève de l'**exploitation des mines**, de la **métallurgie** et des **industries** diverses qui donnent à l'or les formes multiples sous lesquelles il entre dans la circulation.

Nous avons adopté cette division dans notre travail, qui se trouve ainsi comprendre les trois parties suivantes :

PREMIÈRE PARTIE
L'OR DANS LE LABORATOIRE
CHIMIE.

DEUXIÈME PARTIE
L'OR DANS LA NATURE
MINÉRALOGIE. — GÉOLOGIE.

TROISIÈME PARTIE
L'OR DANS LES CENTRES DE TRAVAIL DE L'INDUSTRIE
EXPLOITATION DES MINES. — MÉTALLURGIE. — INDUSTRIES DIVERSES.

INTRODUCTION

L'*or* se rencontre dans la nature à l'état natif avec toutes les qualités qu en ont fait, depuis une longue série de siècles, le métal précieux par excellence, celui auquel on applique la dénomination caractéristique de *roi des métaux*.

Aussi a-t-il, de tout temps, éveillé l'attention de l'homme et trouve-t-on des traces de son usage, non seulement dans les plus anciens documents de l'histoire, mais encore dans les restes légués par les temps préhistoriques, restes dans lesquels il est associé au cuivre et au bronze, et inaugure la première étape de la civilisation naissante.

Mais, tandis que le bronze et le cuivre étaient principalement affectés à la fabrication des armes et des outils exigeant de la résistance et de la dureté, l'or était réservé pour la parure et l'ornementation, et ses qualités essentielles, l'inaltérabilité dans le temps comme dans l'espace, l'éclat et la malléabilité lui permettaient de prendre la première place dans les ébauches primitives de l'art à son enfance, en attendant qu'il devînt l'instrument de l'échange et le symbole de la richesse.

Toutefois, c'est surtout à partir du moment où les souvenirs de l'humanité sont fixés par l'histoire que nous pouvons mesurer, avec quelque précision, l'importance croissante que l'homme a attachée à l'usage et à la recherche de l'or.

On peut même dire, à cet égard, que chacune des grandes phases de la civilisation a correspondu à un développement fortuit ou voulu de l'exploitation de ce métal précieux.

La race chinoise, qui la première a donné l'essor à l'industrie et créé les manifestations initiales de l'art, ou qui, tout au moins, possède les annales historiques les plus anciennes, est aussi celle qui nous fournit les premiers documents authentiques sur l'exploitation, l'élaboration et l'usage de l'or.

Nous savons ainsi que vingt-cinq siècles avant l'ère chrétienne l'empereur Hoang-Ti ordonna l'exploitation de l'or dans les montagnes de Kalou et de Yung-Hou et se servit de ce métal pour la fabrication des monnaies.

Vers les mêmes temps, les divers rameaux de la race sémitique, dans les centres multiples de leur prodigieux empire, ont associé l'or à toutes les manifestations de la puissance humaine comme à toutes les glorifications de la

divinité. Des populations d'esclaves allaient extraire des alluvions de l'Inde, de l'Altaï et de l'Afrique équatoriale, les pépites et les parcelles d'or natif que d'habiles artisans et de merveilleux artistes accumulaient et répandaient à profusion, sous les formes les plus variées, dans les fabuleux trésors des temples de Khorsabad, de Ninive, de Thèbes, de Memphis et de Jérusalem.

Si l'interprétation que nous donnons aux textes anciens est exacte, l'or devait même se présenter, dans certaines régions privilégiées, avec une abondance relative telle que sa valeur ne différait guère de celle du bronze, car Hérodote nous raconte que, sur la côte occidentale de la Lybie, c'était avec des chaînes d'or que l'on attachait les esclaves et les prisonniers.

Quoi qu'il en soit de cette légende, les témoignages de l'exploitation active de l'or à cette époque abondent dans tous les auteurs qui ont fixé les souvenirs de ces lointaines périodes.

Strabon parle de l'exploitation des mines d'or dans l'île de Meroë et de celle des mines d'or et d'argent situées sur le territoire de Sopeithès dans les Indes : Agatharsidès de Gnide cite les mines de l'Altaï, exploitées successivement par les Éthiopiens, les Mèdes et les Perses.

Dès cette même époque, la race aryenne inaugurait, dans l'Inde et sur les rives de la Méditerranée, le merveilleux développement dont les manifestations artistiques et philosophiques tiennent aujourd'hui encore la première place dans le patrimoine intellectuel de l'humanité.

Sous son influence, l'utilisation de l'or reçut une impulsion nouvelle, et le mythe héroïque de la *Conquête de la Toison d'Or* dans la Chersonèse cymbrique par Jason et les vaillants Argonautes est une saisissante image de la place importante qu'occupait la possession du métal précieux, si même il n'est pas, en outre, la révélation du procédé primitif employé pour l'extraction de l'or des graviers aurifères, procédé qui devait être ressuscité, trente siècles plus tard, par le lavage au *blankett* dans les placers de l'Australie et de la Californie.

Grands amateurs de merveilleux et plus artistes qu'industriels, les Grecs urent moins des exploitants de mines que des orfèvres incomparables, qui surent tirer, surtout après l'épanouissement de leur influence en Orient, à la suite des fabuleuses conquêtes d'Alexandre, un admirable parti des richesses que la race sémitique avait accumulées ou préparées au moment de l'apogée de sa puissance, et dont elle continuait à utiliser les sources dans le monde entier par l'intermédiaire des Phéniciens, les plus aventureux de ses fils.

Les temples de Délos, de Delphes, de Thèbes et d'Ephèse reçurent à leur tour les richesses autrefois entassées dans les sanctuaires sémitiques. Grâce à cette accumulation, à laquelle venaient s'ajouter d'importantes réserves monétaires, ils devinrent de véritables trésor d'État et purent même jouer le rôle de Banques de Dépôts et de Crédit, les grandes transactions commerciales entre les différentes parties de la Grèce et l'Asie Mineure s'effectuant — ainsi qu'il ressort de découvertes toutes récentes — à l'aide de versements opérés dans ces temples qui délivraient, en échange, de véritables lettres de crédit sur les autres sanctuaires.

Bien différente fut l'action des Romains, cette race privilégiée issue du croisement des populations sémitiques de l'Étrurie, des peuplades autochtones des

Osques et des Latins, ainsi que des tribus phocéennes des Pélasges et des Hellènes. Unissant l'activité industrielle et commerciale des Phéniciens au génie artistique des Grecs, ils couvrirent le monde de leurs mineurs comme de leurs orfèvres, si bien qu'à la fin de leur domination séculaire, la presque totalité des gîtes alluvionnels de l'or existant dans le monde connu à cette époque, fouillés par leurs légions d'esclaves, avaient fourni ces quantités prodigieuses de métal qui ont inauguré l'ère de la circulation monétaire dans le monde civilisé.

Ce grand mouvement a son origine dans la conquête et la ruine de Carthage qui livrèrent brusquement aux Romains, jusqu'alors presque dénués de métaux précieux en numéraire, les immenses richesses accumulées par les populations sémitiques du Nord de l'Afrique.

Le flot de l'invasion barbare arrêta ce magnifique élan, et le moyen âge tout entier s'alimenta des réserves accumulées par les Romains, réserves auxquelles les contrées lointaines de l'Inde et de la Perse qui avaient échappé à ce flot destructeur apportaient un faible, mais indispensable contingent.

La grande émigration vers l'ouest des tribus mongoles et les progrès croissants de l'expansion guerrière des populations soumises à l'Islam rendaient cet appoint de plus en plus précaire, lorsque la conquête de Constantinople et l'invasion des fils du Turkestan jusqu'aux bords du Danube et aux portes de Vienne vinrent fermer à peu près définitivement les routes commerciales de l'Orient et lancer les hardis marins, loin des bords de la Méditerranée, dans les voies encore inconnues de l'océan. Le périple de l'Afrique, renouvelé vingt-cinq siècles après celui des Phéniciens, relia, par une communication directe, l'Europe avec les Indes et la fabuleuse Ophir (Indes, Ceylan, Sumatra, Java?), en même temps que la découverte de l'Amérique mit brusquement à la disposition du monde civilisé un nouveau monde encore vierge, avec ses inépuisables ressources métallifères.

L'exploitation de l'or, qui débutait malheureusement presque toujours par la conquête brutale des trésors amassés par des peuples à demi sauvages, prit, par cette découverte, un essor nouveau qui marque le point de départ de l'activité industrielle et commerciale du monde moderne. Cet essor ne s'est plus ralenti et il ne cesse, au contraire, de croître de nos jours encore, grâce à l'asservissement des forces de la nature et à leur application au travail de l'homme, qui sont l'œuvre du grand mouvement scientifique inauguré à la fin du siècle dernier et poursuivi sans relâche par le nôtre.

Enfin, la création des voies de communication rapide, qui universalisent le travail de l'homme, et celle des engins mécaniques, qui multiplient presque à l'infini sa puissance, étendent aujourd'hui au monde entier, et jusque dans les déserts les plus sauvages, les efforts incessants de l'homme pour la conquête de l'or.

Quel que soit le mode de dispersion du précieux métal, qu'il soit disséminé en paillettes insignifiantes au milieu des graviers, dont il forme à peine la millionième partie, ou caché invisible dans le quartz, dont les filons s'enfoncent dans les entrailles de la terre, l'or est partout recherché, découvert et conquis. Ses exploitations enlacent le monde entier d'un réseau à mailles

presque ininterrompues, et sa production atteint aujourd'hui, chaque année, la moitié du stock que le moyen âge avait légué au monde moderne. Ce grand mouvement est loin de toucher à sa fin ; plus que jamais, l'or est devenu l'agent primordial du développement de l'industrie et du commerce, l'instrument indispensable de l'échange et l'élément essentiel des manifestations de l'art dans ses relations journalières avec la vie civilisée.

PREMIÈRE PARTIE

L'OR DANS LE LABORATOIRE

CHAPITRE PREMIER

HISTOIRE DE LA CHIMIE DE L'OR

ALCHIMIE

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

L'histoire de la chimie, en tant que science moderne, ne commence réellement qu'en 1777, avec la découverte de Lavoisier et la théorie que ce puissant génie a su y rattacher, théorie qui donnait, pour la première fois, une explication conforme à la réalité des phénomènes chimiques.

Mais, longtemps avant cette époque, la pratique de la métallurgie et celle de la médecine et des arts domestiques avaient donné naissance, d'une part, à des recettes empiriques, grâce auxquelles ces diverses branches de l'activité humaine se sont développées, et, de l'autre, à des théories au moyen desquelles l'esprit humain, obéissant à sa tendance naturelle, cherchait à remonter aux causes premières des phénomènes. Toutefois, comme, à cette époque lointaine, les investigations n'étaient ni basées sur une interprétation exacte des faits observés, ni dirigées par la rigueur de la méthode expérimentale, elles n'ont pu aboutir qu'à des théories toujours imparfaites et souvent chimériques dont l'ensemble constitue l'*Alchimie*.

Les recherches pratiques comme les aspirations théoriques avaient surtout pour objet les métaux et s'adressaient plus spécialement à l'or, dont les qualités merveilleuses ont fait naître de tout temps le désir d'arracher ce précieux métal à ses gîtes naturels et d'en mieux connaître les propriétés, la nature intime et les transformations.

C'est l'étude même de ces transformations qui a conduit insensiblement les alchimistes à l'idée de la transmutation des métaux les uns dans les autres et en particulier à la recherche de la transmutation des métaux vils en or.

Cette conception, qui paraît aujourd'hui erronée, était née cependant d'une interprétation toute naturelle des phénomènes les plus simples de la chimie, tels que la combustion, l'oxydation lente, la fermentation. Ces phénomènes, en effet, montraient les transformations multiples que peuvent subir les corps naturels, et, d'autre part, les découvertes industrielles telles que l'extraction des métaux de leurs minerais, la teinture des étoffes, la fabrication des émaux et des verres colorés faisaient voir que des changements plus extraordinaires encore n'étaient dus souvent qu'à l'influence de très faibles quantités de matière agissant comme par une vertu occulte.

On s'explique ainsi facilement comment, de la fabrication des corps composés, qui paraissait déjà une transformation de la matière, on passa bien vite, par analogie, à l'idée de la transmutation des métaux ou des alliages que fournissait alors la métallurgie; l'extraction des métaux de leurs minerais présentait, en effet, des métamorphoses assez étonnantes pour autoriser toutes les hypothèses et exciter toutes les espérances.

« Le pouvoir du feu avait surtout frappé les premiers alchimistes. Ils voyaient qu'à son aide on parvenait à faire passer les minerais de l'état terreux à l'état métallique; ils s'imaginaient que les terres subissaient alors un degré de perfection qui permettait d'en espérer un nouveau; ils en concluaient donc, qu'étant bien conduit, le feu devait amener les métaux à un état plus parfait, opérant ainsi leur conversion en argent et en or[1]. »

Plus tard, l'alchimie devint, surtout chez les Grecs, une véritable Philosophie de la Nature, et la transmutation des métaux apparut comme une conséquence logique de la doctrine de l'unité de la matière. La matière est conçue distincte de ses qualités, et l'on doit pouvoir faire varier le nombre de ces qualités ou même les faire disparaître.

Pour fabriquer de l'or, il suffira donc de connaître les formules et les procédés nécessaires pour produire, à volonté, la couleur jaune, la grande pesanteur spécifique, la malléabilité et la ductilité qui sont les qualités principales de ce métal. On supprimera les qualités opposées dans le corps que l'on voudra transformer, de façon à le réduire à la matière primitive et unique que l'on dotera ensuite des attributs du métal précieux, et l'on arrivera ainsi à réaliser sa transmutation en or.

C'est cette marche si logique de l'esprit humain, amené, par la vue des transformations multiples des corps composés, à l'idée de la transmutation des métaux et finalement à la doctrine profonde de l'unité de la matière, que nous allons exposer succinctement; en le faisant nous ne sortons pas de notre sujet, l'histoire de l'alchimie étant, en effet, presque exclusivement l'histoire de la chimie de l'or.

Nous terminerons ensuite ce résumé historique en montrant que la science

1. Dumas : *Philosophie chimique.*

moderne n'autorise point à rejeter d'une façon définitive toutes ces anciennes doctrines et que l'on ne peut affirmer *a priori* que la fabrication des corps simples soit toujours impossible, ni que l'unité, ou tout au moins la dualité de la matière, doive être considérée comme une chimère irréalisable.

§ 1. L'ALCHIMIE DANS L'ANTIQUITÉ

I. LES CHINOIS

La civilisation chinoise est probablement antérieure à l'essor des races aryennes et sémitiques. Mais son développement a été limité par une tendance trop pratique; elle n'a pas su tirer parti de la valeur théorique des découvertes scientifiques, et s'est contentée de créer d'admirables formules industrielles.

Aussi la chimie des Chinois se borne-t-elle à la préparation des remèdes et à la fabrication de quelques produits industriels, en un mot, à des recettes empiriques, conservées par la simple routine durant des siècles.

Un seul ouvrage, la petite encyclopédie chinoise des arts et métiers (*Thien-Kong-Khai-We*) traite, sans grands détails, de l'or au point de vue industriel.

L'or a été longtemps fort rare en Chine. On le retirait, par lavage, des sables de rivière, et il ne servait qu'à l'ornementation, car les échanges s'effectuaient primitivement en nature. C'est seulement à partir des dynasties des Hia et des Chang (2500 à 1200 avant J.-C.) que l'on trouve l'indication de trois métaux, l'un jaune, l'autre blanc, et le troisième rouge (or, argent, cuivre), employés comme monnaie.

Les Chinois ont pratiqué très anciennement certaines opérations chimiques relatives aux métaux précieux, telles que la coupellation de l'argent; mais ils ont toujours ignoré l'usage des acides et se servent encore de mélanges de sels dans les manipulations où des dissolvants sont nécessaires. Ils ont été très vite amenés à l'idée de la transmutation des métaux, comme le prouvent plusieurs ouvrages traitant de cette matière (*Tsai-y-chi, Annales de Song*). L'opinion que l'on pouvait, par le grand œuvre, transformer les pierres en or, leur était familière, mais sans que cette croyance, née de la simple vue des phénomènes, les ait conduits à l'idée grecque de l'unité de la matière.

II. LES HINDOUS

L'histoire de la chimie dans l'Inde est encore fort obscure, la plupart des documents anciens que l'on possède à cet égard étant exclusivement consacrés à la religion, aux mœurs et à l'histoire des conquêtes successives dont cette péninsule a été l'objet. On sait pourtant que les Hindous avaient des connaissances de chimie pratique et de métallurgie assez variées et que, notamment, l'art de tremper le fer et de le souder au borax, la préparation des couleurs et

surtout celle de l'indigo pour la teinture des étoffes, leur étaient familiers. Mais, de même que les Chinois, ils ignoraient l'emploi des acides, ce qui maintenait les progrés de la chimie dans un cercle trés limité.

Au point de vue historique, ils admettaient l'existence de cinq éléments (*Pantchoteuam*) : la terre, l'eau, l'air, le feu et l'éther, correspondant aux cinq formes revêtues, d'après les Védas, par Brahma, créateur de toutes choses.

Ils pensaient que le monde, composé de ces cinq éléments, était régi par deux principes, l'un mâle, l'autre femelle, dont on devait retrouver partout la représentation ; ce sont ces deux principes qui, pour les alchimistes, étaient personnifiés par l'*arsenic* et par le *cuivre*, dédié à Vénus, dont la combinaison donne un alliage blanc assez semblable à l'argent pour fournir une démonstration apparente de cette conception métaphysique. Ils étaient ainsi naturellement conduits à l'idée de la transmutation des métaux, sans que pourtant cette doctrine ait été nettement formulée dans leurs écrits.

III. LES SÉMITES

ÉGYPTIENS, CHALDÉENS, HÉBREUX

A. — *PÉRIODE PRIMITIVE*

Les traditions mythiques. — Les traditions les plus anciennes, celles qui avaient cours en Orient avant l'ère chrétienne, attribuent à l'alchimie une origine surnaturelle.

Zosime le Panopolitain, dans un livre adressé à sa sœur Théosébie, fait remonter aux anges déchus qui s'unirent aux filles des hommes (chap. VI de la *Genèse*) la révélation des œuvres de la nature et des mystéres des métaux. On retrouve la même tradition, évidemment d'origine chaldéenne, dans le discours d'Isis à son fils Horus, manuscrit alchimique des plus anciens, ainsi que dans un ouvrage apocryphe composé peu avant l'ère chrétienne, le livre d'Enoch, cité plus tard par Clément d'Alexandrie et par Tertullien[1]. Enfin une autre tradition fait remonter l'origine de l'alchimie au dieu Phthâ, identifié avec Tubalcaïn (Vulcain ?), « le pére des forgerons ».

Les alchimistes de toutes les époques ont admis, comme une tradition universelle, que leur science avait été fondée par Hermès, ce roi d'Égypte fabuleux, surnommé Trismégiste (le trois fois très grand), qui a donné son nom à la *science hermétique*. Le signe sous lequel on représente Hermès est identique à celui de la planète Mercure, encore employé par nos astronomes. Sous le nom de Toth il paraît avoir personnifié la science du sacerdoce égyptien. Aussi bien

1. Ces manuscrits, la plupart à la Bibliothèque nationale, viennent d'être l'objet d'une étude remarquable de M. Berthelot intitulée : *Origines de l'alchimie*. Paris, chez Georges Steinheil, 1885. Avant lui, F. Hoefer en avait déjà analysé et fait connaître une grande partie dans son *Histoire de la chimie*, dont la 1re édition a paru dès 1842.

est-ce dans les sanctuaires des grands temples de Thèbes et d'Héliopolis, et surtout dans celui de Phthâ, à Memphis, que les adeptes étaient initiés au grand œuvre.

Ce qui caractérise cette période primitive de l'alchimie chez les sémites, c'est que la science alors enseignée sous la double forme de spéculations abstraites et de recherches expérimentales dans les sanctuaires de la vallée du Nil, était absolument impersonnelle. D'après Galien, « en Égypte tout ce qui était découvert dans les arts était soumis à l'approbation générale des savants; alors on l'inscrivait, sans nom d'auteur, sur les colonnes que l'on conservait dans le sanctuaire. De là cette multitude d'ouvrages attribués à Hermès » et l'assertion suivant laquelle celui-ci aurait écrit sur les sciences, 36525 volumes dont l'antiquité classique ne fait cependant aucune mention.

Osiris[1], Isis, Horus et Agathodémon (le bon génie), divinités de l'Égypte, reparaissent aussi dans les traditions des alchimistes, surtout à l'époque du gnosticisme. Il existe même, parmi les manuscrits grecs conservés à la Bibliothèque nationale, une épître d'Isis, reine d'Égypte, à son fils Horus, sur l'art sacré, où l'on trouve le secret du grand œuvre; celui-ci consiste à faire produire de l'or par la génération de l'or même, ce qui revient à dire que pour faire de l'or il faut commencer par en avoir au moins une petite quantité, prétention que nous retrouvons à toute époque chez tous les faiseurs d'or.

Or les divinités égyptiennes, auxquelles la tradition fait ainsi remonter, dès les temps les plus reculés, l'invention de l'alchimie, ayant été rangées par la loi mosaïque et, plus tard, par la doctrine chrétienne, au nombre des anges maudits, l'alchimie, considérée comme leur œuvre, fut placée au premier rang des sciences occultes. Aussi la magie et l'alchimie seront-elles étroitement liées, au moins dans l'esprit du vulgaire, et les transformations de la matière jusque dans son essence sembleront-elles un acte surnaturel et surhumain. De là le mauvais vouloir et quelquefois la haine des esprits religieux contre les chercheurs et les nombreuses persécutions dont ceux-ci, regardés comme des impies, seront victimes à diverses époques.

Les origines égyptiennes. — Le nom de chimie a été rattaché par plusieurs à celui de l'Égypte, *Chem*, la terre de Cham des Hébreux, tandis que d'autres le font dériver du grec χέω ou χύνω, couler, fondre. La première étymologie est, en tout état de cause, fort plausible, l'Égypte ayant toujours été considérée par les Grecs comme le berceau de la science alchimique.

Il nous reste fort peu de chose des ouvrages égyptiens sur l'alchimie et l'art sacré, les plus anciens manuscrits grecs qui en font mention, notamment les papyrus de Leyde, étudiés récemment par M. Berthelot, ne remontant guère au delà de la fin du IIIe siècle de notre ère. Ils nous révèlent cependant qu'il existait en Égypte une industrie déjà fort développée et tout un ensemble de connaissances pratiques relatives à l'élaboration des médicaments, à la teinture des étoffes et à la métallurgie, ces connaissances comprenant : la purification des métaux, la coupellation, la trempe, la soudure des métaux, les combinai-

1. D'après Stephanus d'Alexandrie, le nom d'Osiris serait synonyme de plomb et de soufre.

sons des alliages, la dorure, l'argenture, la docimasie de l'or et de l'argent, l'écriture en lettres d'or, les teintures en or, la fabrication des verres colorés et celle des pierres précieuses artificielles.

A côté de ces nombreux procédés techniques, qui ont servi de base aux travaux des alchimistes, existait-il une science secrète, uniquement réservée aux adeptes et pratiquée seulement dans les temples, comme l'affirment les premiers auteurs alchimistes authentiques, Zosime le Panopolitain et Olympiodore? Cela n'est pas impossible; malheureusement les destructions systématiques ordonnées par Dioclétien et poursuivies pendant les premiers siècles de l'ère chrétienne ont annéanti les livres et les écrits des prêtres égyptiens. Il était conforme à la politique des empereurs romains de proscrire les ouvrages relatifs aux sciences occultes, magiques et astrologiques, et l'on voulait enlever aux Égyptiens, en brûlant les livres qui traitaient de la transmutation, tout moyen de se procurer des richesses et tout prétexte à une révolte.

Il est pourtant certain qu'il existait dans les temples de l'Égypte et particulièrement au Sérapéum de Memphis, retrouvé par Mariette, des sanctuaires réservés à la préparation des médicaments ; peut-être même, vu la parenté étroite qui lie la médecine aux études chimiques, y avait-il là de vrais laboratoires? C'était l'opinion des alchimistes qui regardaient le Sérapéum de Memphis, le temple de Phthâ, comme leur plus antique école. Jusqu'ici, cependant, on n'a pas retrouvé, dans les fouilles de ce temple, les stèles couvertes de formules de l'art sacré que décrit Olympiodore ; aussi la filiation authentique de l'alchimie ne remonte-t-elle pas pour nous au delà du IIe siècle, bien que certaines inscriptions des monuments de l'ancienne Égypte nous montrent une classification très nette des métaux, en tête de laquelle on voit généralement l'Or ou *Nub*, l'*Electrum*, alliage d'or et d'argent, ou *Asem* et l'Argent ou *Hat*.

Quelquefois, chose curieuse, l'argent précède l'or dans l'énumération, comme sur les stèles de Barkal, à Boulacq. Ce fait a suggéré à Lepsius l'idée que la valeur des deux métaux a pu être intervertie à de certains moments par suite de l'abondance de l'or. On sait que leur valeur relative a considérablement varié suivant les époques et les peuples.

Le mot *or* a chez les anciens alchimistes un sens très étendu. On appelle or « le blanc et le jaune et les matières dorées à l'aide desquelles on fabrique les teintures solides[1] ». L'or est aussi « la pyrite, la cadmie, le soufre » ; ou bien encore, « ce sont tous les fragments et lamelles jaunies et divisées et amenées à perfection ». L'or exprime donc non seulement le métal pur, mais encore l'or à bas titre, les alliages à teinte dorée, en un mot, toute substance dorée à la surface ou présentant naturellement ou artificiellement une couleur analogue à celle de l'or.

Chaque métal était également suivi d'une liste de corps associés, de dérivés que les alchimistes comprenaient sous le signe fondamental du métal. Avec l'or figurent le rubis, l'hyacinthe, le diamant, le saphir et les corps analogues, c'est-à-dire, les pierres précieuses les plus rares. Les propriétés communes à ces

1. Berthelot. Les Procédés authentiques des alchimistes égyptiens. (*Revue scientifique*, 2 octobre 1886.)

diverses substances leur faisaient attribuer bien facilement une communauté d'origine, à une époque où la notion d'espèce définie n'existait pas.

Les symboles chimiques sont probablement aussi un héritage des prêtres égyptiens; ils sont souvent même identiques avec leurs hiéroglyphes : l'eau, le mercure en sont des exemples.

Les origines chaldéennes. — Il serait exagéré de croire que les vieilles théories alchimiques soient venues exclusivement de l'Égypte; plusieurs d'entre elles ont eu pour berceau la Chaldée et la Babylonie où, dès la plus haute antiquité, il s'était créé des observatoires scientifiques qu'accompagnaient peut-être aussi de vrais laboratoires. Avec l'observation des astres, si nécessaire aux marins et aux agriculteurs, les mages et les savants de la Perse et de l'Assyrie avaient su pousser très loin certaines industries (acier de Damas, pourpre de Tyr). La dernière mission française en Perse, dirigée par M. Dieulafoy, en a rapporté des produits admirables, qui montrent clairement que l'art de la céramique et la fabrication des émaux étaient déjà si parfaits dans ces temps reculés, qu'ils n'ont jamais été dépassés même à notre époque.

C'est aux Chaldéens qu'il convient d'attribuer la célèbre relation mystique entre les métaux et les planètes, exposée si nettement dans le *Timée* de Proclus. « L'or naturel, dit-il, et l'argent, et chacun des métaux, comme des autres substances, sont engendrés dans la terre sous l'influence des divinités célestes et de leurs effluves. Le Soleil produit l'or; la Lune, l'argent; Saturne, le plomb; et Mars, le fer ». En y joignant Vénus pour le cuivre, Jupiter pour l'étain et Mercure pour le vif-argent, on a le tableau des sept planètes et des sept métaux des alchimistes, le signe de l'astre étant pris comme symbole du métal.

La conception de l'*œuf philosophique*, représentation mystique du grand œuvre et de la création de l'univers, est babylonienne autant qu'égyptienne. On doit y joindre l'idée de la *panacée*, *eau divine* ou *élixir de longue vie*, et celle de l'*esprit universel*, si célèbres plus tard chez les Arabes.

Suivant M. Berthelot, l'étude des manuscrits permet de préciser l'époque de la fusion des vieilles croyances de l'Égypte avec celles de la Chaldée et de donner une date aux premiers écrivains alchimistes. Elle coïnciderait avec le moment où le christianisme, étendant ses conquêtes, vint mêler ses dogmes à ceux des antiques religions. Tous les premiers alchimistes sont des gnostiques. Synésius, Zosime, Olympiodore, se servent aussi bien de l'image orientale du serpent enroulé, *Ourobouros*, que des symboles des cercles ou des constellations mystiques telles que l'étoile à huit rayons. C'est alors aussi que l'on voit apparaître les femmes alchimistes, Théosébie, Marie la Juive, Cléopâtre la savante, qui rappellent les prophétesses gnostiques.

Les origines hébraïques. — Les Juifs aussi jouent un rôle considérable dans cette fusion des doctrines religieuses de l'Orient et de la Grèce. Les manuscrits citent souvent Noé, Moïse, auquel ils attribuent déjà une connaissance exacte de la science, ainsi qu'Abraham, Isaac, Salomon, Osée. On retrouve jusqu'au moyen âge la trace de cette considération pour la science des Hébreux, que l'on considérait même comme plus solide que celle des Égyptiens.

Le Pentateuque donne la description des procédés qui permettent l'emploi de l'or, de l'argent, de l'airain et de différents métaux. Il ne semble pas cependant que les Hébreux se soient servis de l'or autrement que pour l'ornementation et en feuilles battues; mais ils savaient le fondre et peut-être le purifier de ses scories par le sel de soude (*boreth*). Les alchimistes enfin invoquent souvent l'autorité de Marie la Juive, initiée aux mystères de l'art sacré. Le seul fragment qui nous reste de ses œuvres contient la première mention qui ait été faite de l'acide chlorhydrique. On lui attribue aussi l'invention du bain-marie.

B. — *PÉRIODE HISTORIQUE*

Les auteurs. — Les premiers auteurs alchimistes dont l'authenticité ne paraisse pas douteuse ne remontent guère au delà du troisième siècle de notre ère. Le principal à mentionner, Zosime le Panapolitain, vivait à la fin du deuxième siècle. Sa science devait être profonde, car ses successeurs le proclament toujours le maître par excellence, la couronne des philosophes. Nous avons conservé quelques-uns de ses écrits. L'un d'eux traite des fourneaux et des instruments de chimie et comprend la description complète d'un appareil distillatoire que l'auteur avait vu, dit-il, au Sérapeum de Memphis. C'est donc par erreur qu'on a souvent attribué aux Arabes l'invention de la distillation. Un autre écrit, vrai songe d'alchimiste, se termine par la recette suivante : « Prends du sel et arrose le soufre brillant, jaune; lie-le pour qu'il ait de la force, et fais intervenir la fleur d'airain, et fais de cela un acide (ὄξος) liquide, blanc. Prépare la fleur d'airain graduellement. Dans tout cela tu dompteras le cuivre blanc, tu le distilleras, et tu trouveras après la troisième opération, un produit qui donne de l'or. » Si la fleur d'airain est, comme il semble, le sulfate de cuivre, cette distillation aurait fourni l'acide sulfurique, le principal dissolvant des métaux.

Zosime décrit aussi l'*eau divine*, c'est-à-dire le mercure, dans un style symbolique et plein d'emphase qui n'a jamais cessé, depuis lors, d'être employé par les alchimistes. Cette description a donné naissance à l'axiome alchimique que *le mercure est le principe de toutes choses.* Enfin, dans un livre sur l'art sacré, Zosime mentionne un gaz produit par la décomposition de l'oxyde de mercure, qu'il appelle l'âme du cuivre et qui n'est autre chose que l'oxygène, découvert ainsi bien des siècles avant qu'on fût en mesure de l'étudier. Il revient souvent sur le fameux principe de la génération de l'or : « Qui sème du blé produit du blé et le récolte, dit-il; qui sème de l'or et de l'argent produit de l'or et de l'argent. »

Les adeptes des anciennes doctrines et les alchimistes devinrent très nombreux au IIIe et au IVe siècle, surtout dans cette école d'Alexandrie qui mêlait si étrangement les croyances des religions de l'Orient aux dogmes du Christianisme. Mais les persécutions qui accompagnèrent le déclin et la chute du Paganisme ne leur permirent pas de répandre librement leurs idées alchimiques; nous avons ainsi la raison des nombreux pseudonymes sous lesquels ils abritaient leurs vrais noms.

C'est ainsi qu'un ouvrage qui a fait autorité jusqu'au moyen âge s'abrite sous le nom d'un apocryphe fameux, Démocrite d'Abdère, philosophe matérialiste et libre-penseur qui vivait au v[e] siècle avant Jésus-Christ. On retrouve en effet, dans cet ouvrage, plusieurs des légendes appliquées plus tard à des magiciens tels que Basile Valentin, ainsi que l'axiome : « La nature se plaît dans la nature; la nature triomphe de la nature; la nature domine la nature ».

Plus tard, avec le triomphe définitif du christianisme, les persécutions cessent, la science païenne ayant, en apparence au moins, complètement disparu; aussi est-ce sous la forme du gnosticisme, alors répandu dans tout l'Orient, que l'alchimie reparaît. Des personnages considérables s'occupent à faire progresser cette science. Nous en mentionnerons deux seulement pour l'Égypte : Synésius et Olympiodore.

Le premier, mort en 415, évêque de Ptolémaïs en Cyrénaïque, était marié et philosophe néoplatonicien. On a de lui plusieurs écrits, dont un sur le Pseudo-Démocrite, écrit dans le jargon symbolique du gnosticisme.

Olympiodore, historien grec natif de Thèbes en Égypte, vivait au commencement du v[e] siècle, On lui doit des commentaires sur l'*art sacré* et la *pierre philosophale*, avec une classification assez précise des corps suivant leur volatilité. Il parle de la macération, du lavage et du grillage des minerais pour chasser le soufre et l'arsenic; pour lui « le mercure blanchit tout, tire les âmes de tout, change les couleurs et subsiste ». Ce sont là, en effet, les phénomènes de l'amalgamation telle qu'elle est pratiquée aujourd'hui encore pour les métaux précieux. Quoique moins obscur que ses prédécesseurs, Olympiodore n'est pas à l'abri de contes tels que ceux-ci : « Là, en Éthiopie, une espèce de fourmi extrait l'or; elle le met au jour et s'en réjouit ». Mais, comme Synésius, il est déjà imbu des doctrines philosophiques grecques.

Les recettes. — Les recettes des alchimistes historiques ont un caractère essentiellement industriel. Elles ont été inventées et avaient été appliquées, dès la plus haute antiquité, par les orfèvres et les ouvriers en métaux. Ce n'est que peu à peu qu'elles sont devenues des recettes de transmutation véritable, et cela toujours à cause de l'idée préconçue que les perfectionnements des procédés devaient rapprocher de plus en plus les diverses substances de l'état idéal [1].

A côté de l'orfèvre, le hiérogrammate ou scribe sacré se servait de l'or ou de l'argent pour tracer des caractères sur les monuments et les papyrus. Il opérait avec l'or en feuilles, avec son amalgame, ou même avec des alliages ou de simples matières jaunes.

La teinture des métaux était poussée très loin chez les Égyptiens. L'*eau divine* ou *bile de serpent*, dont les papyrus de Leyde donnent la préparation, est un polysulfure de calcium, employé par les alchimistes pour précipiter les liqueurs métalliques, colorer la surface des métaux ou dissoudre l'or par voie sèche. Comme de nos jours, les orfèvres préparaient les métaux ou les alliages précieux pour les objets de leur commerce; malheureusement, ils cherchaient souvent à

1. Berthelot. *Revue scientifique* (*loco citato*).

tromper l'acheteur de mille manières. Voici une recette de dorure qui décèle bien clairement une intention frauduleuse :

« Pour donner aux objets de cuivre l'apparence de l'or et que ni le contact ni le frottement sur la pierre de touche ne le décèle, mais qu'il puisse servir surtout pour la fabrication d'un anneau de belle apparence, en voici la préparation : on broie l'or et le plomb en une poussière fine comme de la farine, deux parties de plomb pour une partie d'or ; puis, après mélange, on incorpore avec de la gomme, on enduit l'anneau avec cette mixture ; puis on chauffe. On répète cela plusieurs fois jusqu'à ce que l'objet ait pris la couleur. Il est difficile de déceler la fraude, parce que le frottement donne la marque d'un objet d'or, et que la chaleur consume le plomb, mais non l'or. »

Une autre recette, reproduite par le Pseudo-Démocrite comme un procédé de transmutation, a le même but :

« Rendez le cinabre blanc au moyen de l'huile, ou du vinaigre, ou du miel, ou de la saumure, ou de l'alun ; puis jaune au moyen du misy[1] ou du sory, ou de la couperose, ou du soufre apyre, ou comme vous voudrez. Jetez le mélange sur de l'argent, et vous obtiendrez de l'or ; si c'est du cuivre, vous aurez de l'électrum. Car la nature jouit de la nature. »

Le procédé suivant est indiqué pour dorer l'argent d'une manière durable :

« Prenez du mercure et des feuilles d'or, faconnez en consistance de cire, et, prenant le vase d'argent, décapez-le avec de l'alun. Et, prenant un peu de la mixture cireuse, enduisez-le avec le polissoir ; laissez la matière se fixer. Faites cela cinq fois, tenez le vase avec un chiffon bien propre, afin qu'il ne s'encrasse pas ; et, prenant de la braise, préparez des cendres, frottez avec le polissoir et employez comme un vase d'or. Il peut subir l'épreuve de l'or régulier. »

Voici enfin une recette pour obtenir l'or et le *corail d'or* ou la *teinture d'or*, chef-d'œuvre de l'alchimie.

« Prenez, dit le Pseudo-Démocrite, du mercure, fixez-le avec le corps de la magnésie ou avec le corps du stibium d'Italie, ou avec le soufre qui n'a pas passé par le feu, ou avec l'aphroselinum ou la chaux vive, ou avec l'alun de Mélos, ou avec l'arsenic, ou comme il vous plaira ; jetez la poudre blanche sur le cuivre, et vous verrez le cuivre perdre sa couleur. Répandez de la poudre rouge sur l'argent, et vous aurez de l'or ; si vous la projetez sur de l'or, vous aurez le corail d'or corporifié. La sandaraque produit la même poudre rouge, ainsi que l'arsenic bien préparé et le cinabre. La nature triomphe de la nature. »

Tous ces moyens variés sont destinés à donner aux métaux l'apparence de l'or ou de l'argent, dans l'espoir de faire illusion sur leur véritable valeur. Les alchimistes s'en sont emparés plus tard comme de formules de transmutation. C'est ce qui a été complètement mis en lumière par M. Berthelot dans ses récentes études. Mais les orfèvres égyptiens ne se contentaient pas seulement de teindre en or, ils connaissaient aussi l'art de fabriquer des bijoux fourrés en y

1. Sulfate de cuivre mêlé de sulfate de fer plus ou moins basique, provenan de l'altération des pyrites. Le *sory* est une matière analogue, plus riche en cuivre.

introduisant des métaux vils qui restaient invisibles à la suite d'une cémentation habile, ne laissant à la surface que l'or.

Voici, d'après le papyrus X de Leyde, l'un de ces procédés, qui ressemble d'une façon singulière à la *mise en couleur* des alliages d'or et de cuivre telle qu'elle est pratiquée par les orfèvres encore de nos jours :

« Pour enduire l'or, autrement dit pour le purifier et le rendre brillant, prenez : Misy, quatre parties; alun lamelleux, quatre parties ; sel, quatre parties ; broyez avec de l'eau; en ayant enduit l'or, placez-le dans un vase de terre dis posé dans un fourneau et luté avec de la terre glaise, jusqu'à ce que les matières susdites aient été consumées ; retirez le tout et nettoyez avec soin ». C'est à peu près la composition du cément royal, dont il sera question plus loin.

Les Égyptiens pratiquaient en outre la *diplosis*, encore employée de nos jours. C'est l'art de doubler le poids de l'or ou de l'argent en fabriquant des alliages à bas titre. Les alchimistes, eux, prétendaient obtenir par cette opération non pas seulement des métaux mélangés, mais complètement transformés. Ils comparaient la diplosis au phénomène de la fermentation. En voici deux formules :

« Pour augmenter le poids de l'or, fondez-le avec le quart de son poids de cadmie[1], et il deviendra plus lourd et plus dur. »

« Misy et terre de Sinope[2], parties égales pour une partie d'or. Après qu'on aura jeté l'or dans le fourneau et qu'il aura pris une belle teinte, jetez-y ces deux ingrédients; puis enlevez, laissez refroidir, et l'or est doublé. »

On obtient ainsi des alliages riches en or avec plomb, zinc ou cuivre.

Le *procédé de Moïse*, si souvent cité par les alchimistes, n'est qu'un moyen de diplosis :

« On prend du cuivre, de l'arsenic (orpiment), du soufre et du plomb ; on broie le mélange avec de l'huile de raifort; on le grille sur des charbons jusqu'à désulfuration ; on retire; on prend, de ce cuivre brûlé, une partie et trois parties d'or; on met dans un creuset; on chauffe ; et vous retrouverez le tout changé en or avec le secours de Dieu. »

On voit donc que les alchimistes n'ont fait qu'emprunter aux orfèvres et aux artistes leurs formules. La chimère de la transmutation a pris naissance en grande partie avec les procédés pratiques imaginés la plupart dans un but inavouable. Les faussaires ont fini par se persuader eux-mêmes et croire à la réalité de leur œuvre.

IV. LES GRECS ET LES ROMAINS

Les théories grecques. — Les Grecs n'ont pas laissé beaucoup de découvertes chimiques originales. Au point de vue industriel et technique, ils n'ont fait que perfectionner les procédés qui leur venaient de l'Orient et de l'Égypte, mais nous leur devons les principales théories sur la constitution de la

1. Minerai de cuivre naturel ou poussières des fourneaux métallurgiques, renfermant : zinc, cuivre, plomb, arsenic, antimoine.
2. Minium.

matière. Elles sont si complètes que l'on n'a pas eu à apporter à ces théories, même à notre époque, d'innovations sérieuses.

Nous allons mentionner rapidement ceux de leurs philosophes dont les idées ont eu une influence réelle sur le développement de l'alchimie.

Thalès de Milet (au VIIe siècle av. J.-C.) fonda l'*École Ionienne*, la première en date. Il regardait l'*eau* comme le principe de toutes choses. Son disciple Anaximène faisait jouer le même rôle à l'*air* : « Tout vient, disait ce dernier, de l'air et tout y retourne. » C'était, on le voit, du panthéisme pur. Plus tard, Diogène d'Apollinie donne quelques développements à cette doctrine : « L'air est la source de la vie et de la pensée ; elles cessent dès que la respiration cesse. Les poissons eux-mêmes respirent l'air dissous dans l'eau. Les métaux absorbent de l'air et s'en assimilent les éléments comme le corps les aliments. Le feu n'est que de l'air raréfié et l'eau de l'air condensé. »

Pour Héraclite d'Éphèse (vers l'an 500 av. J.-C.), c'est le *feu*, l'âme ou le souffle, qui est le principe perpétuellement mobile de toutes choses. « Tout change, en effet, sauf le feu, qui modifie toute matière. La terre se change en eau, l'eau en air et l'air en feu. Tout est donc mouvement, le feu lui-même n'est que mouvement. » Rapprochement étrange à faire avec nos théories physiques actuelles. Héraclite admettait, du reste, qu'il existe dans l'air un élément subtil alimentant le feu et la respiration.

L'*École Éléate*, fondée par Xénophane, le vrai père du panthéisme, professait la théorie des quatre éléments, magistralement exposée par Empédocle (450) : La *terre*, l'*eau*, l'*air* et le *feu* sont, tantôt les symboles d'une classe de corps, tantôt les représentations des phénomènes du mouvement des dernières particules des corps. Ils sont d'essence différente et ne peuvent être transformés les uns dans les autres. Cette opinion ne se maintint pas longtemps devant la doctrine des mutations perpétuelles préconisée par l'école Ionienne.

L'*École Pythagoricienne*, fidèle aux conceptions mathématiques de son fondateur, essaya de donner une représentation géométrique des quatre éléments. D'après Philolaüs, la terre est constituée par le cube, l'eau par l'icosaèdre, l'air par l'octaèdre et le feu par le tétraèdre ; les corpuscules les plus légers et les plus mobiles étant aussi les plus aigus et les plus petits.

On en arriva ainsi bien vite aux doctrines des atomistes : Leucippe (480), Démocrite d'Abdère (vers 450) et Anaxagore de Clazomène (400 avant J.-C.). Il est inutile de reproduire ici leur conception célèbre, adoptée plus tard par l'école Épicurienne et de nos jours encore professée par la plupart des chimistes. Mais il est nécessaire de faire remarquer que les alchimistes se rattachent bien plutôt à l'école Ionienne, aux Pythagoriciens et à Platon, qu'à la théorie atomistique dont ils ne font jamais mention.

Les idées de Platon, surtout telles qu'il les expose dans son *Timée*, nous présentent, en résumé, les croyances des alchimistes. Platon admet les quatre éléments et peut-être un cinquième, l'*éther*, qui deviendra au moyen âge l'origine de la *quintessence* (*quinta essentia*) des alchimistes. Les quatre éléments composent le monde ; ils ont eux-mêmes une forme géométrique et peuvent s'engendrer les uns les autres. De là à leur donner une base fonda-

mentale, la matière unique, essence de tous les corps, il n'y a qu'un pas, et les Néoplatoniciens, comme Stephanus d'Alexandrie, le franchiront plus tard.

Les nombres étant formés de l'unité indivisible et naturelle, les corps résultent d'une seule unité à laquelle tout se ramène. Zosime disait déjà : « Tout vient de l'unité, tout s'y classe, elle engendre tout. » Il y a loin, comme l'on voit, de cette conception tout idéaliste à la théorie atomistique telle que Lucrèce l'expose dans son fameux poème : *De natura rerum*, l'hymne éternel du matérialisme.

Toutes ces théories n'ont en apparence qu'une relation indirecte avec le sujet qui nous occupe; elles s'y rattachent pourtant étroitement, car elles ne sont autre chose que l'effort de l'esprit humain pour arriver à concevoir la constitution intime de la matière et la possibilité de ses transformations successives. Or c'est l'étude de ces dernières, étude faite au point de vue spécial de la transmutation des métaux vils en or, qui forme en réalité l'histoire même de la chimie de l'or depuis les temps les plus reculés jusqu'à l'époque moderne.

La chimie pratique des Grecs et des Romains. — Les Grecs, et après eux les Romains qui ne dédaignaient pas l'étude des faits, savaient fort bien que l'or ne se rencontre que rarement à l'état de pureté parfaite dans la nature. L'or natif contient, en effet, presque toujours une certaine quantité d'argent. Aussi appelaient-ils χρύσος ἄπυρος, *or apyre*, or sans feu, celui qui, faisant exception à la règle générale, n'avait pas besoin d'être purifié.

Diodore de Sicile raconte que l'on trouve en Arabie des morceaux d'or apyre d'une belle couleur de flamme et de la grosseur d'une châtaigne.

Pour obtenir l'épuration de l'or, les anciens ont connu de bonne heure la coupellation. Hérodote parle déjà de l'*or calciné*, par opposition à l'*or blanc*, qui n'est autre qu'un alliage plus ou moins impur d'or et d'argent.

Agatarchide nous donne une description complète de cette opération, qui se faisait dans un vase en terre bien luté, avec addition de plomb, d'étain et d'un peu d'orge. On ajoutait le plomb proportionnellement à la quantité d'or, et l'on avait remarqué que le métal précieux perdait une partie de son poids pendant l'opération. Nous ne voyons pas la nécessité de l'addition de l'étain, mais l'orge — comme toute matière organique — servait de réducteur. Il était là peut-être comme un emblème mystique, la revivification de l'or étant considérée comme une véritable résurrection. L'or purifié s'appelait : *or obruste* (*aurum obrustum*), et l'opération *obrussa*.

Aussi les empereurs romains exigeaient-ils souvent que les impôts leur fussent payés en or passé par l'épreuve de l'obrussa (*exigit aurum ad obrussam*).

Mais comme la coupellation n'effectue pas la séparation de l'or et de l'argent, et ne fait que purifier leur alliage, les anciens avaient trouvé un procédé pour détruire l'argent et ne laisser que l'or. Ce procédé consistait dans l'emploi d'un mélange analogue au *cément royal*, dont on s'est servi durant tout le moyen âge et jusqu'à l'invention des procédés par voie humide, pour la séparation de l'or et de l'argent (Sorel). Strabon le mentionne dans un passage relatif

aux mines d'or du sud de l'Espagne; mais sa description est assez obscure[1].

« Si l'or, dit-il, est fondu et purifié à l'aide d'une certaine terre appelée *stypteria*[2], il reste un résidu d'électrum; mais si l'on recuit ensuite ce résidu, qui contient de l'or et de l'argent, l'argent se consume et l'or reste. »

Pline l'Ancien décrit également le procédé, mais avec plus de détails[3] :

« On torréfie l'or dans un vase en terre avec deux fois son poids de sel et trois fois son poids de misy, puis on répète l'opération avec deux parties de sel et une partie de la pierre appelée *schiste*. De cette façon, il donne des propriétés actives aux substances chauffées avec lui, tout en demeurant pur et intact. Le résidu est une cendre que l'on conserve dans un vase en terre. »

Ce résidu, employé comme remède, devait contenir les métaux étrangers à l'or sous forme de chlorure ou d'oxychlorure. L'affinage de l'or était produit par l'acide chlorhydrique formé, qui donnait du chlorure d'argent. Peut-être même se dégageait-il un peu de chlore, susceptible d'attaquer l'or libre ou allié en donnant un chlorure d'or, par l'action des sels basiques de peroxyde de fer ou même du bioxyde de cuivre sur le chlorure de sodium. Nous avons vu qu'un procédé analogue était déjà connu des orfèvres égyptiens.

Une description de Pline l'Ancien nous donne le résumé exact des connaissances des Romains sur le précieux métal.

« L'or existe parfait dans la nature, tandis que les autres métaux, pour être formés, doivent passer par le feu.... Ni rouille, ni vert-de-gris, rien n'en altère la qualité ou n'en diminue le poids. Le sel et le vinaigre, qui attaquent tous les autres corps, sont sans action sur lui. Enfin il se laisse filer et tisser comme de la laine, et sans l'auxiliaire de la laine. D'après Verrius, Tarquin l'Ancien triompha revêtu d'une tunique d'or. J'ai vu, moi-même, la femme de Claude, l'impératrice Agrippine, assistant à côté de son mari au spectacle d'un combat naval et couverte d'un manteau d'or pur tissé[4]. »

Pline rapporte ensuite l'emploi que les Romains faisaient de l'or pour les bijoux, les coupes et les vases. La malléabilité du métal précieux qui permet

1. « Ἐκ δὲ τοῦ χρυσοῦ ἑψομένου καὶ καθαιρομέδου στυπτηρ·ώδει τινὶ γῇ τὸ καθαρμα ἔλεκτρον εἶναι· παλιν δὲ τούτου καθεψομένου, μίγμα ἔχοντος ἀργύρου ⁊ χρυσοῦ, τὸν μὲν ἄργυρον ἀποκαίεσθαι, τὸν δὲ χρυσὸν ὑπομένειν. »

2. Les auteurs ne sont pas absolument d'accord sur la signification qu'il convient d'attribuer au mot στυπτηρια : il désigne, suivant les uns, le vitriol vert natif, et, suivant les autres, un alun naturel.

3. « Torretur et cum salis gemina pondere, triplici miseos, et rursum cum duabus salis portionibus. et una lapidis, quem *schiston* vocant : ita virus tradit rebus una crematis in fictili vase, ipsum purum e incorruptum. Reliquus ciuis servatus in fictili.... » (Plin. sec. *Natur. nist.*, lib. XXXIII, 25. Edit. Nisard.)

4. « Quum cetera in metallis reperta igni perficiantur, hoc statim aurum est, cons'mmatam que materiam protinus habet, quum ita invenitur »..... « Super cetera non rubigo ulla, non aerugo, non aliud ex ipso quod consumat bonitatem, minuatve pondus. Jam contra salis et aceti succos. domitores rerum, constantia : superque omnia, netur ac lenitur lanæ modo, et sine lana. Tunica aurea triumphasse Tarquinium Priscum Verrius docet. Nos vidimus Agrippinam Claudii principis, edente eo navalis prœlii spectaculum, adsidentem ei, indutam paludamento, auro textili sine alia materia. » (Plin. sec. *Natur. hist.*, lib. XXXIII, 19. Édit. Nisard.)

de le transformer en feuilles d'une extrême minceur et de l'appliquer à la dorure, soit au moyen du blanc d'œuf (candido ovi) pour le marbre, soit par l'amalgamation pour la dorure sur cuivre. Pline rappelle aussi qu'indépendamment de l'or natif on trouve en Syrie un minéral particulier, l'orpiment (*auri pigmentum*), susceptible de donner de l'or par la calcination. Il raconte, à ce propos, que l'empereur Caligula fit traiter un poids considérable de ce sulfure, mais qu'il n'en retira qu'une quantité minime d'or.

Le même auteur, en parlant du mercure, donne une description de l'amalgamation qu'il faut citer :

« Tous les corps flottent sur le mercure, dit-il, sauf l'or, qui est la seule substance qu'il attire à soi. Aussi est-il excellent pour purifier l'or et, en le secouant vivement avec ce dernier, dans des vases en terre, il expulse toutes les impuretés qui souillent le métal précieux. Ces impuretés étant ainsi rejetées, pour séparer de l'or le mercure lui-même on le verse dans des peaux que l'on comprime et au travers desquelles il transsude, laissant l'or dans toute sa pureté »[1].

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que ce n'est pas de l'or pur qu'on obtient ainsi, mais bien un amalgame d'or, qui d'ailleurs n'est débarrassé ni de l'argent ni des bas métaux.

Vitruve qui, après Pline, décrit également l'amalgamation, tombe dans la même erreur et indique que, pour obtenir de l'or pur, il suffit de comprimer l'amalgame dans un linge.

La monnaie dans l'antiquité. — L'or et l'argent, en raison de leurs qualités spéciales : la malléabilité, la grande densité et l'inaltérabilité, ont été adoptés depuis la plus haute antiquité comme l'instrument commun des transactions, comme le moyen d'échanges le plus commode et le plus sûr[2].

On ne se servit d'abord des métaux précieux qu'à l'état de lingots de forme variable et sans marque qui assurât de la pureté de leur titre ou de l'exactitude de leur poids : on était donc obligé de les peser à chaque transaction.

Plus tard, afin de faciliter les opérations commerciales, on donna aux lingots des formes régulières, de dimensions variables, mais de poids déterminé, et c'est avec ce numéraire, bien imparfait encore, que l'Égypte, la Chaldée et l'Assyrie ont traversé des milliers d'années d'existence et de prospérité commerciale (Lenormant, Maspéro).

L'invention de la monnaie proprement dite, c'est-à-dire d'un numéraire « qu'on marqua d'une empreinte particulière signe de sa valeur afin d'être délivré de l'embarras de continuels mesurages » (Aristote), ne remonte pas au

1. « Omnia ei (argento vivo) innatant, præter aurum : id unum ad se trahit. Ideo et optime purgat, ceteras ejus sordes expuens crebro jactatu fictilibus in vasis : ita vitiis ejectis, ut ipsum ab auro discedat, in pelles subactas effunditur, per quas sudoris vice defluens, purum relinquit aurum. » (Plin. sec. *Natur. hist.*, lib. XXXIII, 32. Édit. de Sillig.)

2. Nous rappelons ici que l'or et l'argent ne sont pas les seuls métaux qui aient été adoptés dans l'antiquité comme instruments de l'échange ; on verra dans la troisième partie de cet ouvrage que le fer, le cuivre, etc., ont été employés au même usage.

delà de la fin du VIIe siècle avant notre ère. D'après Hérodote et Xénophane de Colophon, l'honneur de cette invention doit être attribué aux Lydiens; mais, d'après le lexicographe Pollux, on est en droit d'hésiter entre les Grecs et les Lydiens, et cet auteur rapporte la tradition d'après laquelle Phidon, roi d'Argos, aurait été le premier à frapper monnaie dans l'île d'Égine dont il était le maître.

Il existe donc, dans l'antiquité, deux traditions divergentes relativement à l'origine de la monnaie; mais, ainsi que les savantes recherches de M. Lenormant l'ont mis hors de doute, ces deux traditions ont une base réelle et se rapportent à deux faits distincts : la fabrication de la première monnaie d'argent à Égine, par les ordres du roi Phidon, et celle de la première monnaie d'or par les rois de Lydie. Il est plus difficile de décider laquelle de ces deux fabrications est antérieure à l'autre, bien que des études récentes, faites sur les plus anciens monuments numismatiques que nous a légués l'antiquité, tendent à confirmer la version d'Hérodote (Rawlinson, Lenormant); mais, quoi qu'il en soit, il est certain que c'est sous l'influence de l'hellénisme que l'usage de la monnaie, rayonnant de ses deux centres primitifs, s'est répandu dans toute l'étendue du monde antique, et l'on peut même déterminer historiquement les dates auxquelles cet usage s'est successivement introduit dans chaque peuple.

Le choix du métal étalon a d'ailleurs varié non seulement d'un peuple à l'autre, mais aussi, pour un même peuple, avec l'époque et par suite de circonstances locales particulières.

En Asie Mineure, aux débuts du monnayage et sous la domination persane, c'est l'or qui est le métal choisi[1]. En Grèce, c'est l'argent, fourni en quantité considérable par les mines du Laurium, qui joue, dès le début, le même rôle et qui le conserve constamment. L'or était pourtant abondant à Athènes, mais il ne servait d'instrument d'échange que dans les grandes affaires commerciales, et sa valeur, d'ailleurs essentiellement variable, était toujours estimée en unités d'argent, seul métal dont la valeur fût considérée comme constante[2].

A Rome et dans toute l'Italie jusqu'au consulat de A. Ogulnius et C. Fabius (269 av. J.-C.), c'est le cuivre qui est le métal étalon; mais à la fin de la République, c'est l'argent qui lui succède, et enfin, sous l'Empire, c'est l'or qui devient le métal adopté.

Le rapport des valeurs de l'or et de l'argent, dans l'antiquité, a passé par des

1. Le monnayage de l'or en Perse, sous la monarchie des Achéménides, était un privilège royal, mais le droit de monnayer les autres métaux, tels que l'argent et l'électrum, ce dernier étant considéré monétairement comme un métal à part, appartenait à chaque municipalité de l'empire (Wadington).

2. Xénophon, en parlant de l'utilité que pourrait trouver le trésor public à se servir de l'or comme de l'argent, ajoute : « Cependant je dois dire que lorsque l'or abonde, son estima- « tion devient moindre, et celle de l'argent plus grande; nous disons cela afin de pouvoir « insister avec plus de confiance sur l'utilité d'exploiter les mines d'argent, car on en trouvera « toujours et l'argent ne perd jamais sa valeur. » Aussi les Athéniens n'ont-ils monnayé l'or qu'à de rares intervalles, et même, dans ce cas, n'ont-ils jamais fait représenter à leurs monnaies d'or une valeur constante ou exprimée par un nombre fixe d'unités d'argent. Ces monnaies étaient de simples lingots de poids et de titre garantis par le gouvernement et dont la valeur était déterminée par le cours du métal.

variations nombreuses que l'on peut suivre avec certitude à l'aide des documents historiques qui sont parvenus jusqu'à nous. Un texte des lois de Manou indique, d'une façon positive, que l'or ne valait aux Indes que 2,5 fois son poids d'argent.

Dans l'ancienne Égypte, où l'or et même l'électrum étaient assez abondants, mais où l'argent, qui venait exclusivement d'Asie, était un métal rare (Lepsius)[1], l'écart des valeurs des deux métaux précieux était faible, si même il n'a pas quelquefois changé de signe (Lepsius)[2]. Le papyrus de Boulaq, qui seul apporte un renseignement certain sur ce sujet, indique que l'or valait 1,67 fois son poids d'argent[3].

Mais ce sont là des faits exceptionnels et se rapportant à une époque fort reculée. Une inscription numérique de Carnak montre, en effet, que sous Thoutmosis (XVIIIe dynastie) l'or valait 13,33 fois son poids d'argent (Rossiter), et les inscriptions cunéiformes de Khorsabad nous apprennent que c'est ce même rapport qui a réglé les valeurs des deux métaux précieux pendant toute la durée de l'empire assyrien (Brandis). C'est également ce rapport que l'on retrouve en Asie Mineure, au commencement de la domination persane (fin du VIe siècle av. J.-C.) et qui sert de base au premier monnayage organisé par Darius, fils d'Hystaspe (Brandis). Hérodote dit que, de son temps, l'or valait légalement chez les Perses 13,33 fois son poids d'argent, et ce rapport est maintenu sans variations dans toute l'étendue de l'empire tant que dure la puissance des Achéménides (Brandis, Mommsen).

En Grèce, dès la fin du cinquième siècle, le rapport entre la valeur de l'or et celle de l'argent est sensiblement moindre et oscille, jusqu'aux conquêtes d'Alexandre (330 av. J.-C.), entre 12,5 et 11,5[4]. Après les conquêtes d'Alexan-

1. Le métal le plus abondamment répandu dans l'Égypte ancienne était le cuivre, dont on avait découvert et exploité, dès la IVe dynastie, des gîtes importants dans la péninsule du Sinaï, désignée d'ailleurs, dans les inscriptions hiéroglyphiques, sous le nom de *maphat* ou pays du cuivre (Smith). L'île de Chypre fournissait également des quantités importantes de ce métal : on s'explique ainsi que les Égyptiens aient toujours adopté le cuivre comme métal étalon. L'or et l'électrum, en effet, bien que l'exploitation des mines de la Haute Égypte et de l'Éthiopie en fournit des quantités assez importantes (Chabas), avaient une valeur effective trop considérable pour servir d'étalon commode pour les prix dans les petits échanges, et ne pouvaient être utilisés que dans les grandes transactions. Rien ne peut mieux faire comprendre la valeur élevée des métaux à ces époques reculées que les prix de certains objets estimés en *outens* de cuivre et relevés sur quelques *ostraca* du musée Britannique : c'est ainsi qu'un bœuf est évalué à 119 *outens* de cuivre, soit 11kg,300 environ de ce métal ; un chevreau à 2 *outens*, soit 190 grammes de cuivre ; une paire d'oies, 1/4 d'*outen*, soit 24 grammes de cuivre environ, etc., etc.

Sur toutes ces intéressantes questions, consulter l'ouvrage de Chabas sur les Inscriptions des mines d'or de l'ancienne Égypte et les beaux travaux de Brandis et de Lepsius sur les Métaux chez les Égyptiens (Voy. la Bibliographie).

2. Lepsius a été conduit à cette hypothèse par l'examen de plusieurs inscriptions hiéroglyphiques où l'ordre d'énumération des métaux précieux, probablement conforme à leur ordre de valeur, est fréquemment interverti.

3. « Cinq d'argent, ce qui fait trois d'or. » (Mariette, *Papyrus de Boulaq*, t. II, pl. III, col. 1, lig. 5.)

4. Le système monétaire de Philippe II de Macédoine (359-336 av. J.-C.) est, en effet, tout entier fondé sur le rapport 12,5 (Brandis) ; et, d'autre part, une inscription attique datant

dre, ce rapport baisse encore et tombe à 10, par suite de la grande quantité d'or recueillie comme butin en Asie et rapportée en Grèce.

En Afrique et en Asie, à la même époque, l'écart entre les valeurs des deux métaux précieux reste plus considérable. C'est ainsi que durant tout le règne des Ptolémées en Égypte, l'or vaut constamment 12,5 fois son poids d'argent et qu'en Syrie, sous les Séleucides, c'est le même rapport que l'on retrouve entre les valeurs des deux métaux (Letronne, Mommsen, Brandis).

En Italie, au quatrième siècle avant J.-C , l'or vaut 15 fois son poids d'argent [1]. Ce rapport s'élève à 17, à Rome, au moment de la crise provoquée par la seconde guerre punique (217 av. J.-C.), mais tombe immédiatement après à 12 (exactement 11,91) et garde à peu près constamment cette valeur pendant toute la durée de la République et sous l'Empire jusqu'au règne de Néron (68 après J.-C.). Toutefois, à l'époque où César et ses légions victorieuses reviennent de la Gaule chargés d'or, le rapport des valeurs des métaux précieux tombe brusquement à 9 (Suétone, Mommsen) ; il s'abaisse même momentanément à 8, lorsque l'exploitation des mines d'or, nouvellement découvertes dans le Norique, jette subitement dans la circulation une grande quantité du métal précieux. Sous Néron (68 apr. J.-C.), le rapport entre les valeurs de l'or et de l'argent n'est plus que de 10,31; il descend à 9,375 sous Trajan (Mommsen), mais pour remonter ensuite sous Constantin, deux siècles plus tard, à 14, sous Julien à 14,40, sous Théodose le Jeune à 18, et enfin, sous Justinien (550), à 15 environ (Mommsen).

Telles sont les variations successives qui ont affecté dans l'antiquité le rapport des valeurs des deux métaux précieux ; on voit que, sauf de très rares exceptions, l'écart entre les valeurs respectives de ces deux métaux n'a jamais été aussi considérable qu'il l'est de nos jours, mais, en revanche, les oscillations que cet écart a subies ont eu, aux époques anciennes, des amplitudes qu'elles n'ont jamais atteintes dans les temps modernes.

Le titre des monnaies d'or et d'argent dans l'antiquité est toujours extrêmement élevé et généralement supérieur à celui des monnaies actuelles.

Ainsi les statères d'or de Philippe de Macédoine et d'Alexandre le Grand sont au titre de 997 millièmes d'or, avec 3 millièmes d'argent (Hussey), et les dariques d'or des rois de Perse au titre de 970 millièmes (Letronne). La monnaie d'or romaine, au temps de la République, est également presque pure; sous Auguste, elle est au titre de 998 millièmes et la loi Julia faisait de son altération un crime d État. Jusque sous Vespasien, le titre de l'or impérial ne descend pas au-dessous de 991 millièmes (Letronne); mais, après Vespasien, le titre n'est plus que 938 millièmes.

Les monnaies d'argent, pendant les belles époques de l'antiquité, ne sont pas moins pures. C'est ainsi qu'en Grèce, les tétradrachmes athéniens sont au titre

de l'administration de l'orateur Lycurgue (338 av. J.-C.), mentionne le rapport 11,5 (Hultsch).

1. Le fait est tout au moins certain pour l'Étrurie et la Sicile, et résulte de l'examen des monnaies de ces deux pays; il est simplement probable pour Rome, les documents positifs qui seraient nécessaires pour l'établir d'une manière certaine faisant défaut jusqu'ici (Mommsen).

de 985-986 millièmes (Hultsch) ou de 966 millièmes d'argent avec 32 millièmes de cuivre et 2 millièmes d'or (Beulé). Les monnaies d'argent d'Alexandre le Grand renfermaient 0,9674 d'argent, 0,029 de cuivre et 0,0036 d'or (Hussey). Dans la Grande-Grèce le titre de l'argent monnayé, d'après les analyses de Rauch, ne descend pas au-dessous de 910 millièmes et se tient le plus souvent au-dessus de 940 millièmes. Sous la République romaine, l'argent des monnaies est remarquablement pur et son titre oscille entre 0,902 et 0,998 (Thompson); mais sous l'empire, aux époques de la décadence, la proportion de cuivre s'élève dans les monnaies d'argent. Dans les temps de détresse, Galien et ses successeurs firent même retirer, par une refonte générale des monnaies, tout l'argent qui y était contenu, et frappèrent des pièces de bronze et de cuivre étamé. Mais ils avaient eu soin de ne pas toucher aux monnaies d'or, seules admises par le Trésor. C'était, on le voit, une sorte de régime du simple étalon.

L'altération des monnaies et la fabrication de la fausse monnaie suscitèrent l'art de l'essayeur (*ars denarios probare*), qui fut promptement consacré par une loi. La fraude que celle-ci combattait était si générale que l'on éleva des statues à Marcus Gratidianos, pour avoir fait adopter cette loi.

Longtemps auparavant, Archimède avait déjà tenté de déterminer le titre des alliages en mesurant leur poids spécifique. Mais ce procédé ne s'applique qu'aux alliages binaires, et c'est par la voie sèche, la coupellation et l'emploi du cément royal, que les anciens essayaient les monnaies. Ils ne se dissimulaient pas, du reste, combien ces moyens étaient imparfaits et combien il était difficile de séparer complètement l'argent de l'or. Il a fallu, pour y réussir, la découverte de la voie humide.

En dehors des monnaies d'or et d'argent, on trouve, du reste, dans l'antiquité, des pièces d'électrum dont la composition est fort irrégulière. La valeur de ces pièces était basée sur cette convention, purement arbitraire d'ailleurs, que la valeur de l'électrum était les trois quarts de celle de l'or. Toutefois, lorsque la proportion de l'argent dans ces pièces dépassait 40 pour 100, comme à Phocée et à Lesbos, le rapport conventionnel cessait d'être admis.

§ 2. L'ALCHIMIE AU MOYEN AGE

I. LES ARABES

L'origine grecque de la chimie arabe n'est pas douteuse. Les noms mêmes d'*alchimie* et d'*alambic* ne sont que des mots grecs précédés de l'article arabe.

On a peu de renseignements précis sur la vie de Geber ou Yeber (Djafar), le maître des alchimistes arabes, l'auteur de la *Summa perfectionis magisterii in sua natura*. Geber applique la méthode par distillation, décrit l'acide nitrique, l'eau régale, dont il reconnaît fort bien les propriétés énergiques, la pierre infernale, le sublimé corrosif ; il explique la dissolution de l'or et il donne son

élixir rouge (solution d'or) comme un remède à tous les maux. Geber se rend bien compte de l'influence des gaz dans la chimie et il recommande à ses disciples de les étudier avec le plus grand soin. Il donne, pour la première fois, l'exposé complet de la coupellation sur un fond d'os pulvérisés ou de cendres de bois et remarque le phénomène de l'éclair.

Ses opinions philosophiques sont celles des néoplatoniciens. Il croit à la transmutation des métaux, mais seulement après un retour préalable de ces métaux aux principes premiers qui les composent et qui sont : le mercure, le soufre et l'arsenic. Ces noms désignent des éléments hypothétiques, plutôt que les corps qu'ils représentent pour nous. Au reste, il lui semble qu'une vie d'homme est bien courte pour opérer de telles transformations, tandis que la nature, elle, ne compte pas le temps.

La *pierre philosophale* étant la source des richesses, il est naturel de supposer qu'elle doive être accompagnée d'une autre substance pouvant prolonger l'existence et permettre à l'homme de jouir de ses richesses. D'où la croyance à l'*élixir philosophal* ou *panacée universelle*, destinée à prolonger la vie au delà du terme ordinaire. Cet élixir est, pour Geber, une teinture d'or; d'autres alchimistes le font consister dans une teinture mercurielle. Enfin, comme le bonheur suprême ne peut exister sur la terre, l'adepte doit chercher le moyen de s'identifier avec l'âme du monde, d'où une troisième recherche, celle de l'*esprit universel*, qui donnera la participation à la vie supérieure et au bonheur parfait.

Ces idées ont régné à peu près sans conteste chez tous les alchimistes arabes, avec cette différence que ceux-ci n'admettaient, en général, que deux principes élémentaires composant les métaux, le mercure et le soufre.

Pour les mystiques comme Artéphius, c'est le soleil, dont les rayons emmagasinés dans le sol se condensent, qui forme l'or, le métal brillant, jaune, inaltérable, consacré à l'astre du jour.

II. LES OCCIDENTAUX.

Les théories alchimiques du moyen âge. — L'histoire de l'alchimie au moyen âge ne compte qu'un petit nombre de noms célèbres. A leur tête vient celui d'Albert de Bollstadt ou Albert le Grand, l'encyclopédie vivante du moyen âge, le héros de nombreuses légendes, né en 1193 et mort à Cologne en 1280.

Malgré quelques doutes, Albert le Grand croyait à la possibilité de la transmutation des métaux. Il s'appuyait sur les mêmes raisons que Geber. Il admettait que l'action permanente de la nature suffit pour produire les métaux par la combinaison plus ou moins parfaite du soufre et du mercure. En pratique, Albert le Grand savait fort bien que les procédés de teinture des métaux, usités de son temps par les alchimistes, ne donnaient pas de l'or véritable, et il a eu soin d'en avertir son lecteur.

En ce qui concerne les métaux précieux, Albert connaissait la préparation

de l'acide nitrique, qu'il appelait l'*eau prime*. Il indique ses principales propriétés, en insistant sur la séparation de l'or et de l'argent. L'*eau seconde* était une sorte d'eau régale employée pour dissoudre l'or.

A partir du XIIIe siècle, l'idée de la transmutation domine tellement tous les esprits, qu'il est peu de souverains qui ne cherchent à se procurer des richesses en faisant travailler les alchimistes. Le fameux Raymond Lulle, le *docteur illuminé*, mort vers 1330, transforma, dit-on, en or, pour le roi Édouard III d'Angleterre, un poids de plus de 50 milliers de mercure, de plomb et d'étain. Cet or servit à frapper des *nobles à la rose*, pesant jusqu'à 10 ducats et fort recherchés actuellement des collectionneurs anglais, qui en possèdent plusieurs exemplaires. Raymond Lulle a fait école parmi les alchimistes, et l'on peut dire qu'il leur a donné une direction utile. En recherchant la pierre philosophale par la voie humide et en employant la distillation, il a fixé leur attention sur les produits volatils de la décomposition.

Riplée, qui vivait un siècle après lui, nous donne dans ses écrits une fameuse recette attribuée à Raymond Lulle, et souvent reproduite par les alchimistes :

« Pour faire, dit-il[1], l'élixir des sages, la pierre philosophale, il faut prendre, mon fils, le mercure des philosophes, et le calciner jusqu'à ce qu'il se soit transformé en *lion vert;* et après qu'il aura subi cette transformation, tu le calcineras davantage, et il se changera en *lion rouge*. Fais digérer au bain de sable ce lion rouge avec l'esprit aigre des raisins, évapore ce produit, et le mercure se prendra en une espèce de gomme qui se coupe au couteau; mets cette matière gommeuse dans une cucurbite lutée et dirige sa distillation avec lenteur. Récolte séparément les liqueurs qui te paraîtront de diverses natures. Tu obtiendras un flegme insipide, puis de l'esprit et des gouttes rouges. Les ombres cymmériennes couvriront la cucurbite de leur voile sombre, et tu trouveras, dans son intérieur, un véritable dragon, car il mange sa queue. Rends ce dragon noir, broie-le sur une pierre et touche-le avec un charbon rouge; il s'enflammera et, prenant bientôt une couleur citrine glorieuse, il reproduira le lion vert. Fais qu'il avale sa queue, et distille de nouveau le produit. Enfin, mon fils, rectifie soigneusement, et tu verras paraître l'eau ardente et le sang humain. »

J.-B. Dumas a donné l'explication de ce grimoire. L'azogue ou mercure des philosophes est le plomb. On prend du plomb, on le calcine, le métal s'oxyde et passe à l'état de massicot : voilà le *lion vert*. On continue la calcination, le massicot se suroxyde et se change en minium : c'est le *lion rouge*. En contact avec l'esprit acide des raisins ou vinaigre, l'oxyde de plomb se dissout et la liqueur évaporée laisse une gomme qui n'est autre chose que de l'acétate de plomb. La distillation de l'acétate donne divers produits, particulièrement de l'eau chargée d'acide acétique et d'esprit pyroacétique ou acétone, accompagné d'un peu d'une huile brune ou rouge : c'est l'esprit et les gouttes rouges. Il reste, comme résidu, du plomb très divisé, gris sombre, couleur qui rappelle les ombres cymmériennes. Ce résidu brûle à l'approche d'un charbon allumé et

1. Dumas. *Philosophie chimique*, p. 32.

repasse à l'état de massicot, dont une portion mêlée à la liqueur du récipient se combine peu à peu avec l'acide et s'y dissout. C'est là le *dragon noir* qui mord et qui avale sa queue. En distillant de nouveau et en rectifiant, on obtient de l'acétone, qui est l'eau ardente, et une huile rouge brun, très difficile à éliminer. C'est le sang humain des alchimistes, l'élixir cherché. D'abord elle est rouge, couleur prédestinée, et en outre, elle possède la propriété de réduire et de précipiter l'or de ses dissolutions, comme bien d'autres huiles du reste.

Après Raymond Lulle, il convient de citer encore son élève, le pape Jean XXII, et surtout Nicolas Flamel, dont la science, les richesses et surtout l'usage charitable qu'il faisait de ces dernières, ont popularisé le nom en créant une véritable légende autour de sa personne. Il a laissé de nombreux écrits, dans lesquels il se vante d'avoir transformé le mercure en argent et en or. L'origine de sa découverte aurait été puisée dans un manuscrit d'Abraham-le-Juif, *prince, prêtre-lévite, astrologue* et *philosophe*, manuscrit dont il donne une description merveilleuse et dont un vieux médecin israélite, maître Cauches, rencontré en Espagne, après un pèlerinage à Saint-Jacques de Compostelle, lui aurait donné l'interprétation. C'est le 25 avril 1382 qu'il se vante « d'avoir transmué véritablement, en présence de sa femme Pernelle, en quasi autant d'or pur, meilleur certainement que l'or commun, plus doux et plus ployable, une demi-livre environ de mercure ».

Suivant cette légende, l'opération dut être souvent recommencée par lui, car, pris de dévotion après la mort de sa femme, en 1413, il fonda et renta quatorze hôpitaux en la ville de Paris, y bât trois chapelles, décora et dota de bonnes rentes sept églises, etc....

Tout porte à croire qu'il ne faut voir, dans cette légende, qu'une allusion à la véritable origine de la fortune de Nicolas Flamel, fortune qu'il devait à ses rapports avec les Juifs persécutés, qui lui confiaient fréquemment leurs richesses, et à l'imitation desquels il faisait le commerce de l'or et de l'argent monnayés[1].

Dans un manuscrit du xve siècle, attribué à Paul de Canotonto, natif de Trente, il est donné la description d'un fourneau particulier, ou *moufle*, exclusivement destiné à la coupellation.

Basile Valentin, auquel on doit l'antimoine, et qui vivait à la même époque, donne aussi la préparation de l'*or fulminant*, corps détonant qui n'est autre chose que le résidu de la précipitation du chlorure d'or par le carbonate d'ammoniaque. Il avait remarqué la précipitation du cuivre par une lame de fer dans une solution cuivreuse, ce qui paraissait alors, aux yeux des alchimistes, une véritable transmutation. Enfin il connaissait la préparation de l'acide sulfurique par le soufre et l'eau régale.

Les monnaies et leur falsification. — A partir du règne de Char-

1. Un récent pamphlet donne même comme exemple de la continuité des rancunes de la race juive à travers les âges, la destruction de l'église Saint-Jacques la Boucherie, qui contenait l'ex-voto par lequel Nicolas Flamel avait fait la consécration de son œuvre de projection, ainsi que la disparition du cimetière des Innocents, où il avait fait reproduire les figures hiéroglyphiques « enseignant à tout homme la voye linéaire du grand œuvre ».

lemagne et sous ses successeurs, la frappe des monnaies, comme privilège royal, fut de plus en plus centralisée et placée sous la surveillance immédiate du souverain. Les faux monnayeurs devinrent l'objet de poursuites rigoureuses et les lois les plus sévères furent édictées contre eux, alors que, cependant, les princes étaient loin d'être aussi scrupuleux pour eux-mêmes.

C'est surtout au xive siècle, en même temps qu'ils accordaient leur confiance aux alchimistes, que les rois de France, et à leur exemple les souverains étrangers, cherchaient à se procurer des ressources par l'altération des monnaies. Philippe le Bel, Philippe de Valois et le roi Jean se signalèrent comme faux monnayeurs. Une ordonnance adressée, en 1350, par Philippe de Valois aux maîtres des monnaies, nous édifie complètement sur l'honnêteté de ce prince. Mais, de même que cela avait déjà eu lieu à la fin de l'empire romain, ce sont seulement les monnaies d'argent que l'on altère.

Plus tard, en 1436, Henri VI d'Angleterre accorda à divers alchimistes le droit de fabriquer de l'or et de l'argent, et inonda son royaume de fausse monnaie. Un chimiste hollandais du xviiie siècle, Conrad Barchusen, prétend que l'or d'Henri VI s'obtenait en plaçant du mercure et du sulfate de cuivre dans un creuset de fer avec de l'eau. Le cuivre, mis en liberté par le fer, formait avec le mercure un amalgame qui, lavé et comprimé pour chasser les matières solubles et l'excès de mercure, donnait par la fusion un métal de la couleur de l'or, mais plus léger que lui, et recevant facilement l'action du balancier.

Pour reconnaître l'abaissement du titre ou la fraude, il fallait des moyens chimiques. Aussi voyons-nous se développer, sous Philippe de Valois, chez les orfèvres, les *essais au toucheau* ou à la pierre de touche et la *coupellation*, dont tous les détails sont soigneusement étudiés. L'ordonnance de 1343, qui décrit cette opération, prescrit l'emploi de réactifs bien purs, tels que le plomb, et indique les précautions minutieuses à prendre dans le choix des balances et dans les pesées.

On employait pour effectuer la séparation de l'or et de l'argent le cément royal des anciens, perfectionné par l'addition de nitre, ainsi qu'une méthode basée sur l'emploi de l'antimoine.

Quant aux essais par la voie humide, ils n'ont commencé à être d'un usage général que vers le xvie siècle, sous le règne de François Ier.

§ 3. L'ÉPOQUE MODERNE

Les précurseurs de la Chimie. — L'époque moderne commence avec l'invention de l'imprimerie et la découverte du Nouveau Monde. Des faits nouveaux de tout genre attirent l'attention des penseurs. On sort peu à peu des vaines spéculations philosophiques pour regarder la nature telle qu'elle se révèle à nous, et la science en reçoit une impulsion nouvelle. Une réaction se prononce contre les idées spéculatives du moyen âge, et la recherche de la pierre philosophale est reléguée au rang des utopies irréalisables.

Paracelse, le fondateur de la chimie médicale, donne le premier une des-

cription claire et complète de la séparation de l'or et de l'argent par la voie humide et de leur précipitation par le cuivre. Il est, avec Bernard Palissy, l'inventeur des émaux et le vrai précurseur de Bacon, le plus grand ennemi de la doctrine des quatre éléments, à laquelle, malgré l'autorité d'Aristote, il oppose celle des trois éléments des chimistes : le sel, le soufre et le mercure.

Rappelons que Bernard Palissy, en appliquant avec une sagacité merveilleuse la méthode expérimentale, expliqua le premier le phénomène de la cristallisation des sels, que les alchimistes considéraient comme une transmutation de l'eau en terre; le premier il indiqua le rôle des engrais et leur importance capitale en agriculture, telle qu'elle est comprise et appliquée de nos jours; enfin il montra que l'origine des sources terrestres ne doit pas être cherchée dans l'océan, mais dans l'atmosphère, en dévoilant l'influence du niveau hydrostatique. Il fut, d'ailleurs, le grand ennemi des alchimistes, et s'éleva avec force contre leurs prétendues transmutations.

Libavius, un des disciples de Paracelse, qui vécut à la fin du XVIe siècle, donna la recette du verre rouge hyacinthe, dont la teinture est produite par un mélange de fer et d'or. Enfin Agricola, né en 1494, à Schemnitz, peut être considéré comme le père de la métallurgie moderne. Il connaissait parfaitement la coupellation et a donné la théorie de l'amalgamation des minerais précieux. Il a décrit aussi l'affinage de l'or et de l'argent par les acides et indiqué l'opération du grillage pour chasser l'arsenic et le soufre.

Les procédés. — En même temps que l'on s'éloignait des recherches spéculatives, les procédés industriels se perfectionnaient. Vargas, chimiste espagnol du milieu du XVIe siècle, indique l'emploi du *manganèse noir* (Pyrolusite) pour purifier le verre pendant sa cuisson en lui donnant une couleur d'eau limpide et transparente; d'où le nom de *savon des verriers*, donné à cet oxyde. Il parle aussi de la gravure sur métaux, au moyen de l'eau-forte. Pour l'écriture en lettres dorées et la dorure, il indique le procédé suivant :

« Prenez de la gomme arabique, de la couperose (sulfate de fer), du sucre blanc, du safran, en parties égales; écrivez avec ce mélange et appliquez une feuille d'or sur les caractères ainsi tracés. L'or s'attachera fortement, et, lorsqu'il sera sec, vous le brunirez. »

« Pour dorer le bois et le parchemin à peu de frais, broyez du cristal et de la gomme arabique; réduisez ce mélange, avec un peu d'eau, à un état demi-liquide homogène. Vous en mouillerez un pinceau, et vous en oindrez le bois ou le parchemin. Cela fait, vous frotterez l'endroit où ce mélange a été appliqué avec une pièce d'or, et cet endroit sera doré. »

C'étaient, on le voit, des recettes purement mécaniques. Un nommé Cointe introduisit le premier, sous le règne de François Ier, l'emploi de l'eau-forte dans la monnaie de Paris. Les monnayeurs, qui avaient emprunté ce procédé aux alchimistes, l'appelaient *eau de départ* (*aqua chrysulea*). Cointe gagna une fortune considérable en réussissant, pendant longtemps, à tenir secrète cette opération qu'il feignait de croire dangereuse, au point de n'y pas toucher lui-même. Mais bientôt, l'usage de l'eau-forte se répandit tellement qu'on s'en servait pour laver les monnaies d'argent et en enlever frauduleusement une partie.

On savait aussi dans quelles limites la séparation de l'or et de l'argent pouvait s'opérer à l'aide de l'eau-forte, un excès d'or dans l'alliage empêchant l'attaque. La meilleure proportion fut reconnue être de trois parties d'argent pour une partie d'or; ce dernier formait donc le quart du total, d'où le nom d'*inquartation* donné à cette opération. L'argent dissous était précipité par une lame de cuivre et le cuivre par le fer.

L'Italien Biringuccio appliquait déjà le même procédé d'inquartation à l'affinage de l'or. Il coupellait d'abord le métal à l'aide de quatre parties d'argent et d'une partie de plomb et traitait deux fois de suite l'alliage obtenu par l'eau-forte.

Les derniers alchimistes et les premiers chimistes. — L'œuvre commencée, au XVIe siècle, par Paracelse, Agricola et Palissy, qui, en ne faisant appel qu'à l'expérience seule, sont les vrais précurseurs de la chimie, s'est poursuivie sans interruption jusqu'à Lavoisier. Une ligne de démarcation de plus en plus nette s'établit, dans cette période de transition, entre les chimistes proprement dits et les hommes qui s'obstinaient encore à la recherche de la pierre philosophale, esprits vains ou chercheurs obstinés qui remplaçaient parfois la science réelle par la supercherie.

Ces derniers doivent pourtant être mentionnés, à cause de la place que leurs recherches tiennent dans les préoccupations de leur époque et l'attestation que leurs affirmations relatives à la prétendue transmutation des métaux vils en or ont reçue de la part d'écrivains d'ailleurs dignes de foi[1]. C'est ainsi qu'on raconte qu'en 1616, Gaspard Harbach, alchimiste particulier du roi de Danemark Christian IV, fabriqua pour ce dernier de l'or avec lequel on frappa des médailles portant pour exergue : « *Vide mira Domini* 1647 », et au-dessous le signe symbolique du mercure.

A Prague, en 1648, le comte de Rütz, directeur des mines de l'Empire, transforma sous les yeux de l'empereur Ferdinand III, au moyen d'une *poudre de projection* lui venant d'un ami, six marcs (3 livres) de mercure en cinq marcs d'or. On en frappa plusieurs médailles.

L'empereur Rodolphe II, passionné pour l'alchimie, refit, avec la même poudre et sur du plomb, une expérience qui réussit parfaitement. La médaille qu'il fit frapper à cette occasion porte l'inscription :

« Aura progenies plumbo prognata parente ».

Le général suédois Paykhül fit, en 1706, avec du plomb et une poudre spéciale, pour le roi Charles XII, une masse d'or qui servit à frapper 147 ducats; la médaille commémorative portait :

« Hoc aurum arte chimica conflavit ».

On cite encore, au XVIIIe siècle, le landgrave Ernest-Louis de Hesse-Darmstadt qui fabriqua lui-même de l'or et de l'argent avec deux *poudres de projection* données par un inconnu. Enfin, l'on voit apparaître à la fin du siècle un alchimiste dans la personne du docteur Price, membre de la Société royale de

1. Voir à ce sujet un intéressant article de M. de Rochas dans le journal *La Nature*, 1er mai 1886.

Londres. Price se vantait de posséder deux poudres de projection pouvant teindre le mercure en or et en argent. Forcé de s'exécuter devant la Société royale en 1784, il n'en eut pas le courage, et s'empoisonna avec l'huile volatile du laurier-cerise. C'est le dernier alchimiste dont il soit fait mention dans l'histoire.

Mais à côté de ces utopistes, sincères ou non, surgissent les véritables savants, ceux qui, les premiers, méritent de porter le nom de chimistes. Parmi eux nous devons citer, dès le XVII[e] siècle, les noms de Van Helmont, le fondateur de la chimie des gaz, celui de l'illustre Boyle, auquel on doit de nombreuses découvertes, entre autres la préparation de l'hydrogène, et celui de l'Allemand Glauber, si connu par son *sel admirable* ou *sel de Glauber*, le sulfate de soude, dont il reconnut les propriétés thérapeutiques. Il perfectionna la fabrication du verre rouge coloré au moyen de l'or. Son procédé, très ingénieux, consiste à précipiter le chlorure d'or par la *liqueur des cailloux* (silicate de soude) qu'il avait découverte, puis à fondre le précipité qu'il avait ainsi obtenu parfaitement pur. Glauber donne l'explication de cette réaction et entrevoit les doubles décompositions.

Enfin Kunckel, l'un des inventeurs du phosphore, trouva, vers la fin du XVII[e] siècle, le procédé de séparation de l'or et de l'argent par l'acide sulfurique (huile de vitriol). L'emploi de cette méthode est toujours encore indispensable pour l'analyse de certains alliages.

Le XVIII[e] siècle est pauvre en faits nouveaux relatifs à la chimie de l'or parce que les vrais chimistes ne donnent plus à l'or une place prépondérante dans leurs études et qu'ils dédaignent le *grand œuvre* ainsi que la recherche de la *panacée* ou *élixir d'or potable*. La découverte de Lavoisier, en donnant aux combinaisons chimiques leur véritable interprétation, mit fin à la période des tâtonnements et de l'empirisme et inaugura une nouvelle ère de progrès dans la chimie des métaux précieux. Mais les résultats ainsi acquis ne sont plus du domaine exclusif de l'histoire; ils constituent la chimie actuelle de l'or et, à ce titre, nous les décrirons en détail dans le cours de cet ouvrage.

CONCLUSION

Le rêve de transformer les métaux vils en or a duré jusqu'à la fin du siècle dernier; peut-être même persiste-t-il encore chez certains esprits. Nous savons cependant qu'il n'a pour fondement aucune expérience positive et que la transmutation des métaux ne s'accomplit dans aucune des opérations des alchimistes, ni même avec les forces puissantes dont nous disposons dans nos laboratoires, la synthèse des éléments, si elle n'est pas impossible *a priori*, étant d'un tout autre ordre que les synthèses des composés que réalise la chimie moderne.

Si l'on examine les hypothèses actuelles sur la constitution de la matière, on voit qu'elles peuvent se ranger en deux groupes principaux :

Le premier groupe comprend les hypothèses qui s'appuient sur les relations

numériques établies entre les poids atomiques des éléments. Ce groupe se rattache à la théorie pythagoricienne ou *théorie des nombres*, les propriétés des corps n'étant, d'après Pythagore, que la *forme sensible des propriétés des nombres*.

Dans cet ordre d'idées, les atomes des éléments actuels sont constitués par l'association d'atomes plus petits, se combinant entre eux d'une façon analogue à celle suivie par les corps simples pour former les corps composés ; et comme, en réalité, les poids atomiques des éléments sont tantôt multiples les uns des autres, tantôt susceptibles d'être rangés en séries, certains savants ont repris l'hypothèse émise par Prout, au commencement de ce siècle, en vertu de laquelle les corps simples ne seraient que des états inégaux de la condensation d'une même matière fondamentale. On peut invoquer, comme exemple à cet égard, les polymérisations successives du carbone, élément qui se manifeste sous les formes les plus diverses.

On doit à J.-B. Dumas un essai de classification des corps simples par familles naturelles représentant chacune une série numérique.

M. de Chancourtois[1] a fait un pas de plus ; il a groupé les corps simples suivant l'ordre croissant de leurs poids atomiques, sur une hélice à 45° à laquelle il a donné le nom de *vis tellurique*, et dont le pas était égal à l'équivalent de l'oxygène, celui de l'hydrogène étant pris pour unité. Il a mis ainsi en lumière ce fait développé plus tard, mais avec une précision moindre, par MM. Nerdlands, Lothar Meyer et Mendeleef, que la série de ces nombres est périodique et que les propriétés physiques ou chimiques sont sensiblement des fonctions de cette période.

De nombreuses lacunes signalent cependant cette loi de périodicité. En outre, il semble qu'elle ferait plutôt ressortir le principe de dualité que celui d'unité de la matière, un grand nombre d'éléments allant par paires. On en reviendrait ainsi à l'idée de deux éléments fondamentaux, l'un mâle et l'autre femelle, correspondant aux symboles du soufre et du mercure des alchimistes.

Le deuxième groupe d'hypothèses sur la constitution de la matière dérive nettement de la théorie dynamique, soutenue d'abord par Héraclite d'Éphèse dans l'antiquité, puis par notre grand Descartes.

L'identité de la matière contenue dans nos éléments actuels et la possibilité de la transmutation n'entraînent pas nécessairement la conclusion que cette matière soit isolable et accessible à nos sens.

On peut concevoir, en effet, que la matière ne puisse se manifester que sous certains états d'équilibre stable qui sont pour nous les corps simples d'aujourd'hui et ceux que l'on pourra découvrir un jour. Pour réaliser une synthèse élémentaire, il faudrait connaître la ou les relations qui lient ces différents états d'équilibre ; et rien *a priori* n'indique que ces relations soient comparables à celles qui lient les corps simples pour la formation des corps composés. Elles pourraient même être très complexes, les systèmes d'équilibre stable étant régis, comme M. Berthelot l'a fait remarquer, par une

1. *La vis tellurique*, Gauthier-Villars, 1862.

loi mathématique quelconque, une fonction algébrique par exemple, dont ces systèmes représenteraient les valeurs multiples. La destruction d'un corps simple ou d'un système d'équilibre pourrait donc donner naissance à un ou plusieurs systèmes d'équilibre, c'est-à-dire à un ou plusieurs corps simples dont les poids atomiques n'offriraient aucune relation simple nécessaire avec le poids atomique du corps primitif. Le poids absolu seul demeurerait invariable.

Cette conception tout idéaliste, puisqu'elle dépasse de beaucoup le témoignage des sens, se concilie parfaitement avec les doctrines des philosophes grecs. Ainsi que nous l'avons vu, ils séparaient nettement la notion de matière de celle de ses propriétés, qui n'en devaient être que les manifestations.

On va même plus loin encore. Plusieurs physiciens, dominés par la tendance moderne de tout ramener à des phénomènes de mouvement, identifient les prétendus atomes de nos éléments avec divers mouvements engendrés dans l'éther, fluide continu, doué de propriétés hypothétiques, qui remplirait l'Univers.

Pour MM. Helmholtz et W. Thompson, ces mouvements seraient tourbillonnaires et sensiblement représentés par les singuliers anneaux ou tores que l'on peut produire avec certaines vapeurs telles que l'hydrogène phosphoré et le chlorhydrate d'ammoniaque en vapeur.

L'analyse mathématique démontre que de semblables tourbillons, une fois engendrés par une cause quelconque dans un milieu parfaitement élastique et où le frottement est nul, ne sont plus susceptibles de disparaître ou de se modifier. Ils restent toujours formés des mêmes particules et en nombre invariable; la connexion des parties constituantes n'étant rompue ni par la marche en avant ni par aucun changement de forme. Le grand fait de la conservation de l'énergie s'accorde du reste assez bien avec cette conception purement dynamique.

C'est là une hypothèse, il est vrai, mais elle n'est pas nouvelle; sous une forme plus précise, elle nous ramène aux tourbillons d'Héraclite et surtout à ceux de Descartes. Il faut ajouter cependant que, si elle rend compte de l'invariabilité relative des éléments, elle n'explique pas le mécanisme au moyen duquel on pourrait passer d'un élément à un autre.

D'autres tentatives ont été faites dans ce même ordre d'idées. Nous rappellerons les études de M. le baron Dellingshausen pour rattacher les propriétés physiques et chimiques des corps à l'état dynamique d'un fluide élastique et continu, animé de mouvements vibratoires. Les ondes stationnaires de ce fluide, formant par leurs interférences des surfaces nodales fermées, constitueraient, d'après cette conception, la matière sensible, les atomes des corps dont la forme et la dimension dépendraient alors de la nature du mouvement vibratoire, c'est-à-dire de l'intensité, de l'amplitude et de la durée de ce mouvement.

Cette théorie expliquerait mieux que la précédente la possibilité de la transmutation des corps simples; elle la ramènerait, en effet, à une transformation de mouvements vibratoires. Mais dans les deux conceptions, le point de départ est toujours hypothétique : c'est l'existence d'un *éther* à la fois infiniment élastique et tout à fait incompressible, notion qui ne saurait satisfaire pleinement un esprit philosophique.

Quant à tout expliquer par les seuls phénomènes de mouvement, c'est un

effort illusoire au point de vue physique, notre raison ne pouvant concevoir de force sans point d'appui ni de mouvement sans matière.

Aucune des théories de la philosophie chimique qui se partagent actuellement les esprits n'est donc encore capable de résoudre définitivement le problème de la constitution de la matière, et les conclusions que l'on peut tirer de la science expérimentale ne vont pas au delà de la notion des corps simples irréductibles et, par conséquent, non transmutables entre eux. Cette notion doit-elle être considérée comme le dernier mot de la science? Nous ne le pensons pas, et nous nous associons pleinement à la conclusion si nettement formulée par M. Berthelot dans ses *Origines de l'alchimie :*

« Assurément, cette notion de l'existence définitive et immuable de soixante-dix éléments distincts, tels que nous les admettons aujourd'hui, ne serait jamais venue à un philosophe ancien, ou bien il l'eût rejetée aussitôt comme ridicule; il a fallu qu'elle s'imposât à nous par la force inéluctable de la méthode expérimentale. Est-ce à dire cependant que telle soit la limite définitive de nos conceptions et de nos espérances? Non, sans doute : en réalité, cette limite n'a jamais été acceptée par les chimistes que comme un fait actuel, qu'ils ont toujours conservé l'espoir de dépasser. »[1]

1. Le chapitre relatif à l'alchimie a été rédigé avec le concours de M. J. Rey, ingénieur civil des mines.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'OR

§ 1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Propriétés générales. — L'or est un métal d'une *couleur* jaune caractéristique quand il est pur. Sa *densité*, à l'état fondu, est de 19,258, et à l'état écroui de 19,367. Il n'a ni *odeur* ni *saveur*. Sa *malléabilité* et sa *ductilité* sont supérieures à celles de tous les autres métaux, car il peut être laminé en feuilles n'ayant que $\frac{1}{12000}$ de millimètre d'épaisseur et, d'autre part, un gramme d'or peut être étiré en un fil de plus de 3000 mètres de longueur. Ces propriétés sont profondément modifiées par la présence de traces de plomb, de bismuth, d'antimoine, d'arsenic, de sélénium, ou de proportions insignifiantes d'étain et de cobalt ; ainsi, il suffit de $\frac{1}{2000}$ de bismuth pour ôter à l'or toute malléabilité, et de $\frac{1}{100}$ de cobalt pour le rendre très fragile.

L'or se rompt sous une traction de $21^{gr},64$ par millimètre carré.

Il peut se souder à lui-même sans fusion ; c'est ainsi que, sous l'action d'un brunissoir, la poudre d'or précipitée prend l'éclat métallique, et qu'une forte compression peut la transformer en une masse d'or cohérente.

L'or divisé présente, d'après Graham, la propriété d'occlure les gaz : chauffé au rouge, il condense $0^{vol},48$ d'hydrogène, $0^{vol},29$ d'oxyde de carbone, $0^{vol},16$ d'acide carbonique et $0^{vol},19$ à $0^{vol},24$ d'un mélange d'azote et d'oxygène plus riche en azote que l'air atmosphérique.

Propriétés thermiques. — Le coefficient moyen de dilatation de l'or, entre 0° et 100°, est de 0,00001455.

Si on porte l'or à une haute température, il fond à 32° du pyromètre de Wedgwood, ce qui correspond à 1100° environ du thermomètre à air. Cette température est évaluée à 1037° par Becquerel, à 1381° par Pouillet, enfin à 1035° seulement par Violle, d'après des expériences fondées sur la variation de chaleur spécifique aux environs du point de fusion.

L'or en fusion paraît vert ; il est à peu près fixe à la température la plus élevée de nos fourneaux ; pourtant on a constaté qu'il se volatilisait entre

2500° et 3500°, ainsi que sous l'action d'une forte batterie électrique : le métal volatilisé brûle avec une flamme verte.

La *chaleur spécifique* de l'or, sensiblement constante entre 0° et 600°, est égale à 0,0324. Elle croît régulièrement avec la température au dessus de 600°. La *conductibilité calorifique* de l'or est de 981, celle de l'argent étant représentée par 1000 (Frank et Wittgenstein).

Propriétés électriques. — La *conductibilité électrique* de l'or est, à 19°, de 73, celle de l'argent étant représentée par 100; un alliage de quelques millièmes d'argent est suffisant pour l'abaisser à 60.

La *résistance en ohm légal* d'un fil de 1 mètre de longueur et de 1 millimètre de diamètre, est pour l'*or recuit* de $0^m,02650$ et pour l'*or étiré à la filière* de $0^m,02997$ (Matthiessen).

Propriétés optiques. — La couleur jaune un peu rougeâtre est caractéristique de l'or lorsqu'il se présente en masse; l'or très divisé, en poudre impalpable, obtenu par précipitation ou volatilisation, est rouge pourpre, brun pourpré, ou violacé à reflets jaunes. Laminé en feuilles minces, l'or présente des reflets plus rouges et la lumière qui le traverse a une belle teinte verte. Enfin la poudre d'or, obtenue par précipitation et mise en suspension dans l'eau, laisse passer une lumière d'un bleu violacé.

Propriétés spectroscopiques. — (*Lecoq de Boisbaudran*). L'or se reconnaît au spectroscope, soit en faisant éclater l'étincelle d'induction à la surface d'une solution de chlorure d'or, soit en portant ce composé dans une flamme de gaz d'éclairage.

Dans l'étincelle d'induction, on obtient un spectre à raies étroites, contenant cependant tout ou partie des bandes nébuleuses et des raies un peu nébuleuses qui s'observent très distinctement avec la flamme du gaz. Plus l'étincelle est courte, plus les raies étroites sont développées relativement aux bandes nébuleuses et aux raies un peu nébuleuses.

Les *raies étroites* les plus caractéristiques du spectre électrique de l'or sont, en mettant à la division 100 du micromètre la raie caractéristique du sodium :

En première ligne :	α	101.64	$\lambda = 583.6$	
	β	89.95	$\lambda = 627.8$	
En deuxième ligne :	γ	145.72	$\lambda = 479.3$	Cette raie passe en première ligne quand l'étincelle est forte.
	δ	123.41	$\lambda = 523.0$	
	ε	131.05	$\lambda = 506.3$	
En troisième ligne :	ζ	107.30	$\lambda = 565.8$	

Dans la flamme du gaz, le chlorure d'or se réduit partiellement à l'état métallique, mais la fraction restée volatile donne, pendant de courts instants,

un beau spectre formé de bandes nébuleuses, presque étroites. On ne voit pas les raies fines du spectre électrique.

Les raies les plus caractéristiques du chlorure d'or chauffé dans la flamme du gaz sont :

En première ligne :	Bande α_1 portant les raies. . . .	118.42	$\lambda = 534.8$
		119.95	$\lambda = 531.1$
	Bande α_2 portant les raies. . . .	122.80	$\lambda = 524.4$
		124.50	$\lambda = 521.0$
En deuxième ligne :	Bande β_1 portant la raie.	114.22	$\lambda = 545.8$
	Bande β_2 portant les raies.	126,65	$\lambda = 515.8$
		128.10	$\lambda = 512.5$
En troisième ligne :	Bande γ dont le milieu apparent est à . .	109.25	$\lambda = 560.0$
	Bande δ portant les raies.	150.25	$\lambda = 508.0$
		152.00	$\lambda = 544.0$

Les réactions spectrales de l'or ne possèdent pas une sensibilité comparable à celle qui s'observe avec certaines autres substances, telles que les composés de lithium, thallium, sodium, etc. La recherche de faibles quantités d'or se fera donc avec plus d'avantage par les moyens chimiques que par l'emploi du spectroscope.

Cristallisation. — L'or cristallise dans le système cubique ; mais, tandis que dans la nature on le rencontre assez fréquemment cristallisé en octaèdres réguliers et en dodécaèdres rhomboïdaux, ou sous d'autres formes dérivées du cube, il est très difficile de l'obtenir en cristaux définis dans le laboratoire.

D'après Chester, en coulant de l'or très pur dans des lingotières, on observe fréquemment, après refroidissement, sur la partie supérieure du lingot, des traces de cristallisation, telles que des pointements octaédriques bien définis. La pureté de l'or est une condition essentielle pour que l'expérience réussisse ; ainsi la présence d'une très faible proportion de cuivre prévient entièrement la cristallisation.

D'après Krafft, on peut obtenir l'or cristallisé en chauffant, pendant 8 jours, à une température voisine de 80°, un amalgame formé de 1 partie d'or précipité et de 20 p. de mercure et en le traitant ensuite, à la même température, par de l'acide azotique à 1,35 de densité. On obtient ainsi des cristaux d'or qui ont un aspect mat, par suite de la présence d'une certaine quantité de mercure, mais qui deviennent brillants lorsqu'on les soumet à l'action d'une chaleur modérée.

Poids atomique. — Le poids atomique de l'or a été l'objet de nombreuses recherches ; mais, jusqu'à l'époque de Levol, les résultats auxquels les chimistes sont arrivés à son égard sont singulièrement discordants. C'est ainsi que Proust, Oberkampf, Dalton, Thomson, Berzélius, Pelletier, Faval et Figuier ont respectivement attribué au poids atomique de l'or les valeurs suivantes : 77,2, 234,5, 217,6, 191,5, 196,7, 238,2, 201,0 et 179,0. Levol, en réduisant

par l'acide sulfureux une dissolution chlorhydrique de chlorure aurique et en dosant la quantité d'acide sulfurique ainsi formé, est arrivé pour le poids atomique de l'or au nombre 195,83. Ce nombre diffère peu de 196,7, qu'avait obtenu Berzélius; aussi les chimistes ont-ils adopté jusqu'ici la moyenne de ces deux nombres, soit 196,2, comme poids atomique de l'or.

Tout récemment M. Krüss s'est livré à une série de recherches nouvelles sur le poids atomique du métal précieux en s'attachant spécialement à faire usage d'or absolument exempt de métaux de la famille du platine. Les composés dont il s'est servi sont le chlorure aurique et le bromaurate de potassium. Nous dirons plus tard comment on peut obtenir ces produits à l'état de pureté, et il nous suffira d'indiquer ici quelles ont été les expériences dont ils ont été l'objet.

Le chlorure aurique parfaitement neutre a été décomposé par un courant d'acide sulfureux et l'or provenant de cette décomposition recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chaude, séché, calciné et pesé. Le chlore contenu dans la liqueur a été, d'autre part, dosé au moyen de l'azotate d'argent. Les poids ainsi obtenus ont permis, en partant de la formule Au^2Cl^3, de calculer le poids atomique de l'or. La moyenne de huit expériences a fourni pour ce dernier la valeur 196,622. Le bromaurate de potassium KBr,Au^2Br^3 a été l'objet de quatre séries d'expériences différentes. Dans la première, on a dosé l'or dans le bromaurate de potassium soit en décomposant ce dernier à sec par un courant d'hydrogène et traitant le résidu par de l'eau chaude pour le débarrasser du bromure de potassium dont il est imprégné, soit encore en réduisant la dissolution du bromaurate par un courant d'acide sulfureux. La moyenne de neuf expériences a donné pour poids atomique 196,741.

Dans la seconde série d'expériences, on a recherché le rapport de l'or au brome, en précipitant l'or par l'acide sulfureux et le pesant après l'avoir lavé, séché et calciné et en dosant le brome par le nitrate d'argent. La moyenne de quatre expériences a fourni pour poids atomique de l'or le nombre 196,743. Dans la troisième série, on a recherché le rapport de l'or au brome du bromure de potassium en réduisant le bromure double à sec par un courant d'hydrogène et reprenant le résidu par de l'eau chaude. L'or métallique ainsi obtenu est pesé après calcination et le brome est dosé dans la dissolution aqueuse au moyen du nitrate d'argent. La moyenne de quatre de ces expériences a donné pour poids atomique de l'or le nombre de 196,619.

Enfin, dans une quatrième série d'expériences, on a déterminé le rapport de l'or au bromure de potassium KBr, en réduisant le bromaurate à sec par un courant d'hydrogène, reprenant la masse par l'eau chaude, après l'avoir pesée et déduisant du poids de l'or ainsi obtenu le poids du bromure de potassium. La moyenne de ces quatre expériences a conduit au nombre 196,620 pour le poids atomique de l'or.

En résumé M. Krüss a effectué trente expériences diverses pour déterminer le poids atomique de l'or, et la moyenne de ces trente expériences conduit pour ce poids atomique au nombre 196,669. Ce n'est pas toutefois ce nombre qui a été adopté définitivement par le chimiste allemand. Ayant constaté, en effet, que les résultats obtenus dans la 1re et dans la 2e série de ces expériences sur le bromaurate présentant entre eux des différences plus considérables que

celles constatées entre les résultats de toutes les autres séries d'expériences, il a pensé que ces dernières devaient être tenues pour plus exactes et il en a déduit le nombre 196,64 comme poids atomique du métal précieux.

§ 2. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

I. PROPRIETES GENERALES.

L'or est un des métaux les plus inaltérables. L'air, l'eau, l'oxygène pur et même l'ozone sont sans action sur lui, ainsi que les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, mais il est attaqué par l'acide sélénique, qui se transforme en acide sélénieux, ainsi que par l'acide iodhydrique, ce dernier n'agissant toutefois qu'en présence de l'éther (Nicklès). Un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, mélange auquel on donne le nom *d'eau régale*, l'attaque avec rapidité et le transforme en chlorure; d'une manière plus générale, cette réaction est produite par le mélange de l'acide chlorhydrique avec les acides oxygénés tels que les acides chromique, sélénique, etc., capables de lui faire dégager du chlore. Les acides iodhydrique et bromhydrique mêlés avec l'acide azotique donnent également des eaux régales qui dissolvent l'or en le transformant respectivement en iodure et bromure.

L'or est attaqué directement, même à froid, par le chlore à l'état de gaz ou en solution aqueuse, ainsi que par le brome; mais l'iode est sans action à froid et exige l'intervention de la pression, de la lumière solaire et d'une température de 50°. Il est attaqué également, d'après Nicklès, par les perchlorures, perbromures et periodures instables, particulièrement lorsqu'ils sont éthérés; toutefois le perchlorure de fer, pourvu qu'il soit exempt de chlore libre ou de vapeurs nitreuses, n'agit sur l'or ni à chaud ni à froid.

En obtient encore la dissolution de l'or, surtout à l'état pulvérulent, en faisant agir, à chaud, un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés; mais la dissolution laisse le métal se précipiter dès qu'elle est étendue d'eau. L'eau oxygénée, additionnée d'acide chlorhydrique, dissout également l'or (Fairley).

Enfin, on peut opérer la dissolution de l'or en employant une lame d'or comme électrode positive et une lame de platine comme électrode négative, dans l'électrolyse d'un mélange de 4 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'acide azotique. D'après Berthelot, en se servant d'une lame d'or comme électrode positive dans l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu, l'or se dissout et se dépose au pôle négatif sous forme d'une poudre brune, composée d'or et d'oxyde sous-aureux. Dans les mêmes conditions, l'or est dissous par l'acide azotique et se dépose sous forme d'un précipité violet au pôle négatif, mais il n'est attaqué ni par l'acide phosphorique étendu ni par les liqueurs alcalines (Berthelot).

Les alcalis en fusion attaquent l'or au contact de l'air ; le nitre fondu l'attaque également, même à l'abri de ce contact ; en revanche, les chlorates alcalins sont sans action sur lui.

L'or ne se transforme en sulfure que sous l'influence des persulfures alcalins, le soufre libre et l'hydrogène sulfuré n'ayant pas d'action sur lui, ni à froid, ni à chaud.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine se combinent, au contraire, avec lui à chaud ; enfin il est encore attaqué, par voie de fusion, à l'aide des borates et des silicates alcalins.

L'or précipité est légèrement soluble dans une dissolution de sels de fer au maximum.

A côté de ces actions immédiates et rentrant dans le cadre ordinaire des opérations de laboratoire, l'or subit encore des actions, en quelque sorte infinitésimales, de la part d'une foule de corps, lorsque ces actions se prolongent pendant un temps extrêmement long.

Ainsi, Sonstadt a reconnu que l'eau de mer contient de l'or, en certains points du moins, dans une proportion évaluée par lui à 1 grain par tonne, correspondant à une valeur d'environ 20 centimes par mètre cube.

D'autre part, de récentes expériences, faites par T. Eggleston, ont montré que le nombre de ces actions était beaucoup plus considérable qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici, et que, malgré son inaltérabilité apparente, l'or était attaqué, à la longue, par une certaine quantité de sels dans lesquels, jusqu'à présent, on l'avait considéré comme insoluble.

Tels sont, en commençant par les corps dont l'action est le plus intense, le bromure de potassium, l'iodure de potassium, l'acide azotique, l'azotate d'ammoniaque ; un résultat analogue a été obtenu : à froid, avec un mélange de nitrate d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, avec le sulfure de potassium et le cyanure de potassium ; à chaud, avec le sulfhydrate d'ammoniaque et le sulfure de sodium.

Dans la même série d'expériences, T. Eggleston a montré quelles étaient les actions qui pouvaient précipiter l'or de ses combinaisons, en dehors des réactifs et des réducteurs ordinaires de la chimie. Ce sont les matières organiques contenues dans l'atmosphère ou dans les eaux courantes, et même celles qui se trouvent à l'état fossile dans l'écorce terrestre. La lumière facilite d'ailleurs ces réductions, et augmente dans de notables proportions leur rapidité. Nous aurons à revenir sur ces intéressantes expériences à propos de la formation de l'or dans les *placers*.

II. PRÉPARATION DE L'OR CHIMIQUEMENT PUR

Bien que l'or se trouve dans la nature à l'état natif, il n'est cependant jamais chimiquement pur et renferme toujours des proportions variables de métaux étrangers, notamment de l'argent, du fer et du cuivre. Lorsque les proportions de ces corps sont insignifiantes, ce qui est fréquemment le cas, comme on le

verra plus loin, les propriétés générales de l'or ne sont pas altérées et l'on peut appliquer à l'or natif l'ensemble des caractères du métal chimiquement pur. Si les proportions des métaux étrangers sont, au contraire, sensibles, les propriétés chimiques de l'or peuvent être partiellement masquées et il convient, pour les étudier, de séparer le métal précieux des corps qui altèrent sa composition.

La préparation en grand de l'or à l'état de pureté est une opération industrielle que nous étudierons en détail dans le chapitre consacré à l'affinage et au raffinage des métaux précieux; nous n'indiquerons ici que les procédés auxquels on peut avoir recours dans les laboratoires.

La méthode la plus simple consiste à dissoudre dans l'eau régale, soit une pièce d'or, soit un fragment d'or du commerce; on évapore à sec la dissolution, on reprend par l'eau, de manière à laisser insoluble le chlorure d'argent, on filtre et, dans la liqueur renfermant l'or à l'état de chlorure, on ajoute un corps réducteur qui précipite l'or à l'état métallique. Les réducteurs dont on peut faire usage sont : le sulfate ferreux, l'azotate mercureux, le trichlorure d'antimoine, l'acide arsénieux, l'acide oxalique, les oxalates alcalins, etc., etc.

Si l'on veut réunir l'or en lingot, il est indifférent d'employer l'un ou l'autre de ces réducteurs : une fois l'or précipité, on le lave par décantation avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée, et on le fond ensuite dans un creuset de terre avec une petite quantité de nitre et de borax.

Si l'on désire obtenir de l'or très divisé, il faut faire usage, soit du sulfate ferreux, soit de l'azotate d'oxydule de mercure. Il est bon d'opérer en versant la dissolution de chlorure d'or dans celle du réducteur, l'or obtenu de cette manière étant toujours plus divisé que celui que l'on précipite en versant la liqueur réductrice dans la solution du chlorure d'or; de plus, lorsqu'on opère avec le sel mercureux, il faut avoir soin de chauffer la dissolution et de n'y verser le chlorure d'or que lorsqu'elle est à l'ébullition.

L'or destiné à la décoration de la porcelaine doit être à un état de division extrême; on pourra donc, pour l'obtenir, employer: soit le sulfate ferreux, soit l'azotate d'oxydule de mercure.

Enfin, quelques chimistes préconisent l'emploi de certains réducteurs spéciaux, et nous indiquerons sommairement leurs procédés :

Müller recommande la précipitation de l'or par la glycérine, en présence de la soude.

Weisskopf indique un mélange de glucose, d'alcool et d'aldéhyde en liqueur alcaline, lorsqu'on opère sur une solution très étendue de chlorure d'or.

Enfin Brescius précipite par l'acide oxalique, en faisant agir ce corps, sur une dissolution de chlorure d'or très étendue et rendue, au préalable, alcaline par addition de carbonate de potasse.

CHAPITRE III

COMBINAISONS CHIMIQUES DE L'OR

GÉNÉRALITÉS

Pendant longtemps on a cru que l'or n'était susceptible de former que les deux séries de composés répondant respectivement aux formules générales Au^2M, Au^2M^3; mais aujourd'hui l'existence d'une série de combinaisons intermédiaires, répondant à la formule AuM, est démontrée en ce qui concerne les oxydes, et paraît probable pour les chlorures et les bromures; on peut donc dire que l'or forme trois séries de composés : des composés *sous-aureux*, de formule Au^2M, des composés *aureux*, de formule AuM, et des composés *auriques*, de formule Au^2M^3.

Les combinaisons auriques sont celles qui, en général, présentent la plus grande stabilité : les composés aureux et sous-aureux se décomposent, au contraire, avec une extrême facilité pour donner de l'or métallique et passer au terme le plus stable de la série, ainsi que l'indiquent les formules suivantes :

$$3\,Au^2M = 4\,Au + Au^2M^3$$
$$3\,Au\,M = Au + Au^2M^3$$

L'étude des quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons de l'or permet d'ailleurs de prévoir la stabilité relative de ces dernières.

Les composés auriques sont ceux qui, dans leur formation, dégagent la plus grande quantité de chaleur; ils doivent donc se présenter dans des conditions d'équilibre chimique plus stables que celles des autres combinaisons de l'or.

Les composés aureux et sous-aureux se forment, soit avec un faible dégagement de chaleur, soit même avec absorption de chaleur; ils présentent donc nécessairement un caractère d'instabilité très marqué.

Les conditions de production des combinaisons de l'or, comme celles de tous les composés chimiques formés avec un faible dégagement de chaleur, sont donc comprises dans des limites très étroites, et l'on conçoit, d'après cela, que l'histoire chimique de ce métal précieux offre encore tant de points obscurs et que le nombre de ses combinaisons connues soit relativement si restreint.

§ 1. COMBINAISONS DE L'OR AVEC L'OXYGÈNE

—

I. OXYDES

Oxyde sous-aureux ou sous-oxyde d'or, Au^2O. — L'oxyde sous-aureux, étudié par Berzélius et Figuier, et récemment par Krüss, est connu sous forme d'un précipité violet, foncé à l'état humide et violet gris lorsqu'il a été séché en présence de l'acide phosphorique anhydre. Fraîchement précipité, il est soluble dans l'eau froide. Sa solution est bleu indigo avec fluorescence brunâtre et présente un spectre d'absorption, offrant une bande caractéristique dans le vert pour $\lambda = 586.5$. Chauffée légèrement, la solution aqueuse d'oxyde aureux laisse immédiatement précipiter ce dernier à l'état d'hydrate. L'hydrate aureux, chauffé à 200°, perd toute son eau d'hydratation et se décompose à 250° en or et en oxygène.

Berzélius obtenait le sous-oxyde d'or en décomposant le sous-chlorure Au^2Cl par la potasse à froid; mais le produit ainsi obtenu renferme toujours une certaine quantité d'or métallique. Figuier le prépare par l'action de l'azotate mercureux sur le sesquichlorure bien neutre. Il se précipite en violet foncé, mais la réaction se produit quelquefois à l'ébullition seulement; d'après Krüss, l'oxyde aureux ainsi obtenu renferme toujours des proportions sensibles de mercure et de chlore. On peut encore l'obtenir par l'ébullition prolongée du sesquioxyde avec la potasse ou avec les carbonates et bicarbonates alcalins; de l'oxyde aureux se dépose, en même temps qu'il se forme du peroxyde d'or Au^2O^5 (Figuier). Ces diverses méthodes toutefois ne permettent pas d'obtenir un sous-oxyde absolument exempt d'or métallique.

L'oxyde sous-aureux se produit encore par l'action de diverses matières organiques, notamment les citrates, tartrates, etc., sur l'aurate de potasse, et par l'ébullition du sesquioxyde avec l'acide acétique concentré.

Pour obtenir de l'oxyde sous-aureux absolument pur, M. Krüss a indiqué récemment le procédé suivant : On prend 10 grammes de bromaurate de potassium absolument pur et on les dissout dans 500 centimètres cubes d'eau. On traite la dissoluton ainsi obtenue et rafraîchie à 0° par une solution titrée d'acide sulfureux, en y ajoutant la quantité nécessaire de cette solution pour réduire le sel aurique double à l'état de sel aureux et en évitant d'en introduire un excès, afin de ne pas provoquer la précipitation de l'or à l'état métallique. On est averti, d'ailleurs, de la réduction du bromaurate à l'état de sel aureux, par la disparition de la couleur rouge caractéristique du sel aurique.

Dans la liqueur incolore ainsi obtenue et maintenue toujours à 0°, on précipite l'hydrate aureux en ajoutant une dissolution étendue de potasse. Il faut porter la liqueur à l'ébullition, afin que le précipité se rassemble bien; on le jette ensuite sur un filtre et, après l'avoir lavé à l'eau chaude, on a, d'après Krüss,

un hydrate aureux absolument pur et dans lequel l'analyse spectrale ne permet même pas de déceler des traces de métal alcalin.

L'oxyde sous-aureux ne se combine ni avec les acides, ni avec les alcalis, mais il se dissout dans ces derniers lorsqu'il est récemment précipité. La solution potassique laisse bientôt un dépôt d'or sur les parois du vase. Avec la baryte et la magnésie, on obtient des composés insolubles (Pelletier). L'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique le décomposent en or et en sel aurique.

Oxyde aureux ou protoxyde d'or, AuO. — L'oxyde aureux est, d'après Prat, un corps solide, noir, dur, inaltérable à la lumière et décomposable vers 250°; d'après Krüss, au contraire, le corps obtenu par Prat n'est pas de l'oxyde aureux, mais bien un mélange d'or et d'hydrate aurique. Suivant le même auteur, l'oxyde aureux anhydre est une poudre marron foncé, avec un reflet violet. Il est très hygroscopique et ne peut être conservé anhydre qu'en le plaçant dans un vase desséché par l'acide phosphorique anhydre.

Selon Berzélius, il se forme par l'action de corps réducteurs sur le sesquichlorure, ou par la combustion de l'or, qui dépose un enduit rouge pourpre, en brûlant sous l'action d'une batterie électrique. Ce dernier produit est considéré par d'autres auteurs comme de l'or métallique très divisé.

Pour préparer le protoxyde d'or, Prat fait agir le bicarbonate de potasse sur une dissolution d'or dans une eau régale chlorhydrique, contenant encore de l'or métallique non dissous. Il se produit un précipité qui se redissout en donnant une coloration jaune orange. Cette solution, chauffée à 60°, dépose un hydrate vert olive qui, desséché, contient 7,7 pour 100 d'oxygène et correspond à la formule AuO.

L'acide chlorhydrique dissout l'oxyde aureux ainsi obtenu, en se colorant en vert foncé. Il s'unit à l'acide fluorhydrique sans se dissoudre, et se combine avec les oxacides concentrés.

Schottlænder a démontré récemment l'existence d'un hydrate défini, répondant à la formule 3AuO,HO. Pour le préparer, on traite le sulfate aureux par de l'acide sulfurique concentré, puis on décante la liqueur colorée, qui tient en dissolution du sulfate aurique, et l'on fait sécher le dépôt sur une plaque de porcelaine poreuse. Le dépôt, broyé sous l'eau, se décompose immédiatement en donnant du protoxyde d'or mélangé de quelques parcelles d'or métallique que l'on enlève facilement par lévigation.

L'hydrate aureux ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre noire cristalline décomposable entièrement au delà de 205°.

Chauffé à 150°, il perd la moitié de son eau; entre 160 et 205°, il se déshydrate complètement, mais en se décomposant partiellement.

La potasse bouillante est sans action sur lui et le mercure ne lui enlève que des traces d'or.

Pour obtenir l'oxyde aureux anhydre, Krüss part de l'oxyde aurique anhydre et le chauffe pendant soixante-dix heures, en élevant progressivement sa température de 110° à 160°; le produit ainsi obtenu, chauffé pendant neuf

heures de 160° à 175°, conserve une composition constante qui répond à la formule AuO.

Acide aurique. (*Sesquioxyde d'or, tritoxyde d'or, anhydride aurique*), Au^2O^3. — L'acide aurique existe à l'état anhydre; ce sont toutefois ses divers hydrates qui ont été l'objet des travaux les plus complets et l'on connaît aujourd'hui : l'acide à 10 équivalents d'eau, $Au^2O^3,10HO$ (Pelletier), l'acide à 8 équivalents d'eau, $Au^2O^3,8HO$ (Figuier), l'acide à 5 équivalents d'eau, $Au^2O^3,5HO$ (Wittstein), et enfin l'acide monohydraté, Au^2O^3,HO (Schottlænder).

Tous ces hydrates perdent, à la longue, leur eau dans le vide. Les deux premiers, chauffés lentement à 100°, se déshydratent en partie et passent à l'hydrate $Au^2O^3,5HO$; chauffés au delà de 100°, ils perdent la totalité de leur eau, mais en se décomposant partiellement. L'acide monohydraté, au contraire, chauffé vers 200°, se déshydrate complètement sans se décomposer.

L'acide aurique hydraté se présente sous forme d'une poudre brun foncé ou jaune pâle, insoluble dans l'eau, décomposable à 245° en or et oxygène et altérable à la lumière. Pour l'obtenir, on peut décomposer les aurates alcalins ou alcalino-terreux par l'acide azotique ou l'acide sulfurique, ou bien traiter le sesquichlorure d'or, soit par un alcali, en ayant soin de ne pas ajouter un excès de ce dernier, soit par un carbonate alcalin, soit enfin par la magnésie ou par l'oxyde de zinc. Avec ces deux derniers réactifs, il se forme des aurates insolubles qui donnent, suivant Rivot, de l'acide aurique anhydre si on les traite par l'acide sulfurique ou l'acide azotique concentrés, et de l'acide aurique hydraté (+ 10 HO) si ces acides sont étendus d'eau (Pelletier, Figuier). D'après Dumas, on peut opérer de même à chaud avec la baryte et l'acide azotique concentré.

On prépare encore l'acide aurique en faisant bouillir une solution de sesquichlorure, neutralisée par du carbonate de soude, et en la maintenant à l'ébullition tant qu'il se forme un précipité; celui-ci contient alors les 7/8 de l'or sous forme d'un hydrate brun renfermant 8 équivalents d'eau. On sursature le reste de la solution par le carbonate, et l'on y précipite l'excédent de l'acide aurique par de l'acide sulfurique étendu, en neutralisant aussi exactement que possible, afin d'éviter la mise en liberté de l'acide chlorhydrique (Figuier).

On peut enfin l'obtenir (Fremy) en faisant bouillir le sesquichlorure avec un excès de potasse et en décomposant la liqueur par l'acide sulfurique.

Voici comment on opère : On ajoute progressivement de la potasse pure à une solution concentrée de chlorure d'or; la liqueur se colore d'abord en rouge, puis laisse précipiter un corps jaune, que l'on pourrait prendre pour de l'acide aurique, mais qui n'en est pas cependant, car il se dissout dans un excès d'eau; c'est, d'après Fremy, un *oxychlorure d'or*. On ajoute assez de potasse pour redissoudre ce précipité et l'on porte la liqueur à l'ébullition jusqu'à ce que, de brun foncé qu'elle était, elle soit devenue jaune clair. On verse alors dans la solution un léger excès d'acide sulfurique pour précipiter l'acide aurique; on jette le précipité sur un filtre, on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par les sels de baryte; puis, comme l'acide aurique ainsi préparé retient toujours des traces de potasse, on le purifie en utilisant sa propriété de se dissoudre dans l'acide azotique très concentré. On le dissout

donc dans cet acide, d'où on le précipite de nouveau, en ajoutant une certaine quantité d'eau ; par des lavages suffisamment prolongés, on l'amène ainsi à l'état de pureté absolue (Fremy).

L'acide aurique monohydraté Au^2O^3,HO peut s'obtenir, d'après Schottlænder, de la façon suivante : On arrose avec une solution d'azotate de manganèse, et jusqu'à consistance pâteuse, un mélange de 4 parties d'or en poudre et de 3 parties de peroxyde de manganèse. On chauffe à 170° la pâte ainsi formée et l'on maintient la même température jusqu'à cessation du dégagement des vapeurs nitreuses. On ajoute alors au produit 8 fois son poids d'acide sulfurique et on chauffe à 250°, en maintenant cette température pendant une heure environ. On laisse refroidir ; puis on décante la solution acide, pour la séparer des cristaux de sulfate de manganèse qui se sont déposés, et on la verse dans l'eau ; cette dernière décompose immédiatement le sulfate aurique tenu en dissolution dans la liqueur, et l'hydrate aurique se sépare sous forme d'une poudre cristalline à l'aspect velouté.

L'acide aurique monohydraté a été également obtenu par Krüss de la façon suivante : On prépare une solution neutre de chlorure aurique, en traitant une partie de chlorure aureux par cinquante parties d'eau et filtrant pour séparer l'or métallique qui y est déposé. Dans la liqueur ainsi obtenue et portée à l'ébullition, on introduit, en ayant soin d'agiter constamment, de la magnésie blanche finement pulvérisée, jusqu'à ce que toute coloration ait disparu. L'or précipite en partie à l'état d'hydrate aurique, en entraînant une certaine quantité de magnésie ; le précipité est recueilli sur un filtre, puis mis en digestion, pendant vingt-quatre heures, avec vingt parties d'eau et dix parties d'acide azotique à 1,40 de densité. On filtre de nouveau, on traite le résidu avec une eau azotique de même composition que la précédente, et on chauffe au bain-marie pendant six heures. Une partie de l'oxyde aurique et la totalité de la magnésie sont ainsi entraînées en dissolution. Le résidu, lavé soigneusement à l'eau chaude afin de le débarrasser de toute trace d'acide nitrique, est une poudre ocreuse répondant à la formule $Au^2O^3,3HO$. Séchée dans le vide en présence de l'anhydride phosphorique, elle se transforme en acide aurique monohydraté.

Cet hydrate noircit à 148°, en se déshydratant partiellement. Vers 200° il perd la totalité de son eau sans se décomposer.

L'acide aurique est réduit facilement, à une douce chaleur, par l'hydrogène, le carbone et l'oxyde de carbone. L'alcool bouillant et un grand nombre d'autres corps réducteurs le décomposent en donnant de l'or métallique ; l'acide oxalique, en particulier, le réduit très facilement Il se dissout dans les acides sulfurique et azotique concentrés, mais il peut être précipité de ces dissolutions par l'eau. Les acides chlorhydrique et bromhydrique le dissolvent ; l'acide iodhydrique le décompose à l'ébullition, en donnant de l'iode et de l'or métallique ; l'acide fluorhydrique n'a pas d'action sur lui.

Il se combine avec les oxydes métalliques pour former des sels bien définis, auxquels on donne le nom d'*aurates*. L'ammoniaque, en particulier, forme avec lui un aurate fulminant.

Il se dissout dans les solutions bouillantes des chlorures alcalins, en formant des aurates et des chloraurates (Pelletier).

AURATES. — L'acide aurique, comme on vient de le voir, forme avec les bases métalliques des aurates bien définis. Les *aurates* de *potasse*, de *soude* et de *baryte* sont seuls solubles dans l'eau. Leur dissolution, de couleur jaune brun, traitée par l'acide chlorhydrique étendu, laisse précipiter de l'hydrate aurique qui se redissout facilement dans un excès d'acide. Les acides azotique et sulfurique étendus donnent, dans les mêmes conditions, un précipité d'hydrate insoluble dans un excès de réactif.

Les *aurates* de *chaux*, de *magnésie* et de *zinc* sont insolubles ou peu solubles dans l'eau. Ils se dissolvent entièrement dans l'acide chlorhydrique en excès; mais, traités par l'acide azotique et par l'acide sulfurique étendus d'eau, ils se décomposent en donnant de l'hydrate aurique. On les prépare, par double décomposition, en partant de l'aurate de potasse, en évitant toutefois d'employer un excès de réactif dans lequel ils sont quelquefois solubles; c'est ainsi que l'aurate de chaux est soluble dans le chlorure de calcium.

Aurate de potasse. — L'aurate de potasse, $KO,Au^2O^3 + 6HO$, cristallise en aiguilles jaune clair. Il est très soluble dans l'eau ; sa réaction est alcaline. Lorsqu'on le chauffe légèrement, il se décompose avec décrépitation, en dégageant de l'oxygène.

On l'obtient cristallisé en concentrant, dans le vide, une solution d'acide aurique hydraté dans un faible excès de potasse.

Il se forme aussi en traitant l'or par le salpêtre fondu.

L'aurate de potasse est réduit par presque tous les corps organiques, en donnant un dépôt d'or métallique : la même réaction se produit avec les agents réducteurs minéraux étendus.

Sa solution donne, avec les sels métalliques, des précipités d'aurates insolubles; traitée par les acides étendus, elle laisse précipiter de l'acide aurique hydraté.

Le cuivre, le laiton et le bronze, plongés dans une solution d'aurate de potasse, s'y recouvrent d'or, mais sans qu'il y ait adhérence du métal précieux.

Les sulfites alcalins donnent, avec les aurates alcalins, des auro-sulfites (Fremy).

Aurate d'ammoniaque (*Or fulminant*). — Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur le sesquioxyde d'or, on obtient un corps explosif, désigné par Dumas sous le nom d'*or fulminant* et dont la constitution peut être envisagée comme celle d'un aurate ou comme celle d'une ammoniaque métallique, suivant que l'on écrit sa formule $2AzH^3.Au^2O^3$ ou $AzH^3.Au^2Az.3HO$. L'étude de ce corps considéré comme un aurate devrait être faite à cette place, mais comme la tendance actuelle est de faire rentrer l'or fulminant dans la catégorie des ammoniaques métalliques, nous renvoyons, pour l'étude de ses propriétés, au paragraphe consacré aux composés azotés de l'or (p. 66).

Oxyde pourpre d'or. — L'existence d'un oxyde pourpre d'or a été signalée par Guyton-Morveau, Büchner, Desmarest, Creuzbourg et enfin par Berzélius, tandis qu'elle a été formellement contestée, d'autre part, par Buisson,

Proust, Figuier, et plus récemment par Krüss. D'ailleurs, à l'exception de Berzélius, qui a attribué à l'oxyde pourpre, tantôt l'une, tantôt l'autre des deux formules Au^2O et AuO, tous les autres auteurs se taisent sur la composition de cet oxyde et ne paraissent pas s'être livrés à des recherches à cet égard.

D'après Guyton-Morveau, l'oxyde pourpre d'or prend naissance lorsque l'on fait éclater l'étincelle d'une forte batterie électrique à travers un fil d'or très mince; le métal précieux se volatilise et se dépose sous forme d'une poudre rouge, considérée par Morveau comme une combinaison d'or et d'oxygène.

D'après Büchner, le même oxyde prend naissance lorsqu'on chauffe à une très haute température un mélange d'or réduit en feuille mince et de l'un quelconque des corps suivants : hydrates alcalins, nitrates alcalins, terres alcalines, quartz, oxyde de chrome, oxyde de zinc, oxyde d'urane et oxyde de cobalt ou de nickel hydraté. L'or disparait, en effet, dans chacune de ces expériences, en communiquant une couleur pourpre au corps avec lequel on l'avait mélangé, réaction qui ne saurait s'expliquer, suivant Büchner, que par la formation d'un oxyde d'or.

Enfin, d'après Desmarest et Creuzbourg, lorsqu'on réduit par une matière organique une solution de chlorure d'or, on obtient en partie de l'or métallique et en partie de l'oxyde pourpre. Nous avons déjà dit (p. 47) que Berzélius considérait l'oxyde produit dans ces conditions comme du protoxyde d'or.

Suivant Buisson et Figuier, le corps pourpré obtenu dans les diverses expériences précédentes n'est nullement un composé d'or et d'oxygène, mais simplement le métal précieux lui-même à un état de division extrême.

Plus récemment, Krüss, en se plaçant successivement dans les mêmes conditions que ses devanciers, est arrivé à la même conclusion que Buisson et Figuier.

C'est ainsi que, reprenant l'expérience de Guyton-Morveau, il a recueilli le produit pourpré que donne le métal précieux en se volatilisant et l'a chauffé à des températures successivement croissantes de 250 à 300 degrés sans constater le moindre dégagement d'oxygène; le même composé traité par l'acide chlorhydrique est resté absolument stable sans qu'il en passât la moindre trace en dissolution.

C'est ainsi également que, reprenant l'une des expériences de Büchner, il a chauffé à une température extrêmement élevée un mélange intime de chaux hydratée et d'or finement divisé, et a constaté que, dans ces conditions, l'or disparaissait en communiquant à la masse tout entière une couleur rouge vif. Le composé calciné dans un eudiomètre n'a pas laissé dégager la plus petite trace d'oxygène; traité par l'acide chlorhydrique, il n'a pas fourni la plus petite quantité de chlorure d'or.

Si l'on se rappelle que toutes les combinaisons oxygénées de l'or sont décomposables à des températures voisines de 300 degrés; que, traitées par l'acide chlorhydrique, elles donnent toutes une certaine proportion de chlorure aurique, il paraît logique, d'après Krüss, de conclure de ses expériences à la non-existence de l'oxyde pourpre d'or.

Sans méconnaître la valeur et l'intérêt des observations du chimiste allemand, nous pensons que la seule conclusion qu'on en puisse tirer, c'est que si

le corps pourpré que donne l'or, dans certaines conditions, est une combinaison oxygénée du métal précieux, cette combinaison n'appartient pas à la série des oxydes que nous avons étudiés précédemment. L'étude de l'oxydation des métaux à de très hautes températures est d'ailleurs fort délicate, et nous rappellerons qu'on a alternativement affirmé et contesté l'oxydation de l'argent au rouge vif, les expériences les plus récentes tendant pourtant à confirmer cette oxydation.

Bioxyde d'or, AuO^2 (?). — L'existence d'un bioxyde d'or a été signalée par Prat et contestée récemment par Raschig et Krüss. Voici dans quelles conditions, d'après Prat, ce bioxyde prendrait naissance : on dissout de l'or dans un excès d'eau régale franchement azotique et on chauffe la solution après l'avoir saturée par du bicarbonate de potasse. On obtient ainsi un précipité jaune orange qui, après dessiccation, pourrait être confondu avec de l'ocre jaune et dont la composition, suivant Prat, répond à la formule AuO^2. Il est inaltérable à la lumière et se décompose à 200 degrés avec émission de lumière.

Raschig et Krüss ont repris les expériences de Prat en se plaçant exactement dans les mêmes conditions que ce dernier, mais ne sont jamais arrivés à obtenir du bioxyde d'or. Ils ont bien obtenu le précipité jaune orangé signalé par le chimiste français, mais ce précipité, après dessiccation, a invariablement présenté la composition de l'hydrate de sesquioxyde d'or, Au^2O^3,HO.

Peroxyde d'or, Au^2O^5 (?). — D'après Figuier, il existerait un peroxyde d'or ou *acide peraurique* répondant à la formule Au^2O^5 que l'on obtiendrait dans les conditions suivantes : on fait réagir à l'ébullition une dissolution de potasse sur du sesquioxyde d'or; on obtient ainsi un précipité d'oxyde sous-aureux (p. 46) et une dissolution qui, d'après Figuier, renferme de l'aurate et du peraurate de potasse. On précipite l'acide aurique par addition d'acide azotique ou d'acide sulfurique; puis on filtre, et la dissolution ainsi obtenue renferme tout l'acide peraurique. Cette solution légèrement chauffée se décompose avec dépôt d'or métallique et dégagement de bulles gazeuses.

Figuier a encore indiqué la méthode suivante pour préparer l'acide peraurique : on ajoute à une dissolution neutre de chlorure d'or un excès de potasse et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'on ait obtenu un dépôt assez abondant d'oxyde sous-aureux. Dans la liqueur filtrée, on ajoute du chlorure de baryum, puis de l'eau de baryte, et enfin de l'acide sulfurique ; il se forme ainsi un précipité verdâtre, composé d'acide aurique et de sulfate de baryte que l'on sépare par filtration. La liqueur filtrée renferme, d'après Figuier, l'acide peraurique en dissolution.

Krüss a récemment repris toutes les expériences de Figuier et est arrivé à une conclusion négative relativement à l'existence de l'acide peraurique. Il a fait réagir à l'ébullition une dissolution de soude sur du sesquioxyde d'or, et a obtenu ainsi un précipité d'oxyde sous-aureux qu'il a séparé de la liqueur par filtration. Cette liqueur, presque incolore, traitée par de l'acide azotique, a laissé précipiter un peu de sesquioxyde d'or qu'on a séparé par une nouvelle filtration. La solution ainsi obtenue devrait, d'après Figuier, renfermer l'acide

peraurique. Chauffée vers 50 ou 60 degrés, elle a laissé déposer de l'or métallique avec dégagement de bulles gazeuses, comme dans l'expérience du chimiste français. Krüss a analysé ces bulles et a trouvé qu'elles étaient constituées uniquement par de l'acide carbonique, tandis qu'elles auraient dû être formées, d'après lui, d'oxygène, si elles étaient provenues de la décomposition d'un acide peraurique. Il attribue d'ailleurs la formation de cet acide carbonique à la présence des matières organiques qui souillent toujours la potasse ou la soude du commerce.

Il a repris aussi l'expérience de Figuier, en partant d'une solution neutre de chlorure aurique et en faisant remarquer que la liqueur à laquelle on arrive finalement doit, si elle renferme de l'acide peraurique, dégager du chlore par l'addition d'acide chlorhydrique. Dans aucun cas, il n'a pu observer ce dégagement, et il en conclut la non-existence de l'acide peraurique.

II. SELS OXYGÉNÉS

A. *AZOTATES*

AZOTATES SIMPLES. — Pelletier a montré qu'en traitant l'hydrate aurique par de l'acide azotique concentré, on obtenait une dissolution jaune-brun d'azotate aurique. Cette dissolution est très instable ; elle se dédouble en hydrate aurique et en acide azotique, sous l'influence de la chaleur ou par addition d'eau. D'après Fremy, cette dissolution ne saurait être considérée comme une véritable combinaison saline d'acide aurique et d'acide azotique, car, soumise à l'évaporation dans le vide, elle n'abandonne pas de cristaux et l'acide aurique se dépose lorsque l'excès d'acide azotique s'est dégagé.

Plus récemment, Schottlænder a signalé l'existence d'azotates définis de sesquioxyde d'or et d'une série d'azotates doubles d'or et des métaux alcalins.

L'Azotate protobasique de sesquioxyde d'or, Au^2O^3,AzO^5+nHO, se présente sous forme d'une masse noire, brillante, que l'on obtient en faisant digérer, à 100°, l'hydrate aurique dans une solution d'acide azotique à 1,40 de densité, puis en évaporant dans le vide, en présence de la chaux sodée.

L'Azotate acide de sesquioxyde d'or, $Au^2O^3,3AzO^5+AzO^5,HO$ ou $Au^2O^3,HO,4AzO^5$ se présente en cristaux volumineux octaédriques, se décomposant sous l'action de l'eau pour donner de l'hydrate aurique. Il fond à 72°, en donnant une masse noire qui paraît être le sel neutre. A 100° il perd la moitié de son poids et donne un sel basique de couleur brune, pouvant être représenté par la formule $AzO^5,2Au^2O^3+2HO$. A 180° il se décompose partiellement et donne de l'or métallique.

Pour le préparer, on dissout l'hydrate aurique dans de l'acide azotique à

1,49 de densité, en chauffant au bain-marie vers 100° environ. Lorsque la liqueur est devenue claire, on la décante et on la place dans un mélange réfrigérant : l'azotate aurique se dépose lentement en cristaux volumineux.

AZOTATES DOUBLES. — L'azotate aurique forme, avec les azotates des métaux alcalins, deux séries de sels doubles : des sels neutres et des sels acides, que l'on peut représenter respectivement par les formules générales : $MO,Au^2O^3,4AzO^5$ et $M^2O^2,Au^2O^3,5AzO^5+AzO^5,HO$.

Les sels neutres prennent naissance toutes les fois qu'on fait réagir, à chaud, un équivalent d'azotate acide de sesquioxyde d'or sur un équivalent d'azotate alcalin, en présence d'une faible quantité d'acide azotique concentré. Lorsque la proportion d'azotate alcalin dépasse celle qui est exigée pour la formation du sel neutre, il y a production de sel acide, mais en proportions variables suivant la densité de l'acide azotique en présence duquel on opère et suivant la quantité d'azotate alcalin introduit dans la liqueur.

C'est en se plaçant dans ces diverses conditions que Schottlænder, à qui nous empruntons tous ces détails, est parvenu récemment à préparer les azotates doubles d'or et d'ammonium, d'or et de potassium, d'or et de rubidium, d'or et de thallium : il n'a pu réussir, tout en opérant de la même manière, à obtenir des sels analogues avec les azotates de sodium, de magnésium, de zinc, de nickel et de cobalt.

L'Azotate neutre double d'or et d'ammonium, $AzH^4O,Au^2O^3,4AzO^5$, se présente en beaux prismes jaunes et transparents. Il est stable à la température ordinaire, mais déliquescent. Sa dissolution dans l'acide azotique, chauffée longtemps à 100°, devient brune, puis se décompose en laissant déposer une poudre brune amorphe, en même temps qu'on observe un léger dégagement gazeux. Cette poudre, traitée par de l'acide azotique à 1,5 de densité, devient jaune d'ocre; elle présente, d'après Schottlænder, la composition : Au^2AzH^2O,AzO^5HO, et pourrait être envisagée comme un azotate de *diaurosamine*.

Sous l'influence de la chaleur cette poudre se décompose en faisant explosion. L'eau bouillante la décompose également, en donnant de l'acide azotique et une poudre jaune essentiellement explosible.

L'Azotate acide double d'or et d'ammonium, $2(AzH^4O), Au^2O^3, 5AzO^5+AzO^5,HO$, se présente en grandes tables rhomboïdales ou en petits feuillets rhombiques de couleur jaune pâle. Sa dissolution dans l'acide azotique, chauffée à 100°, se décompose avec un léger dégagement gazeux et laisse déposer une poudre brune de même composition que celle que l'on obtient, dans les mêmes conditions, avec le sel neutre.

L'Azotate neutre double d'or et de potassium, $KO,Au^2O^3,4AzO^5$, se présente en cristaux rhomboédriques jaune d'or et très brillants. On le prépare, comme tous les sels neutres, en faisant réagir, à chaud, un équivalent

d'azotate de potassium sur un équivalent d'azotate aurique, en présence d'une faible quantité d'acide azotique concentré; par évaporation dans le vide sur la chaux sodée, la liqueur laisse déposer les cristaux de sel double.

L'Azotate acide double d'or et de potassium, $2KO,Au^2O^3,5AzO^5 + AzO^5,HO$ se présente en prismes courts, d'une couleur vert pâle, se décomposant sous l'action de l'eau.

On l'obtient en faisant réagir 2 parties de salpêtre sur 1 partie d'azotate aurique acide, en présence d'une petite quantité d'acide azotique pur, puis évaporant la liqueur dans le vide sur la chaux sodée. Schottlænder a montré que ce sel exige, pour se former, une proportion d'azotate de potasse croissant avec la densité de l'acide azotique en présence duquel on opère. Ainsi, avec un acide à 1,4 de densité, le sel acide double commence déjà à se former lorsqu'il y a un peu moins de 2 équivalents de salpêtre en présence de 1 équivalent d'azotate aurique acide, tandis qu'avec un acide à 1,5 de densité il faut au moins 5 équivalents de salpêtre pour 1 équivalent d'azotate aurique.

En dissolvant l'azotate acide double dans de l'acide azotique concentré, Schottlænder a obtenu, cristallisé en petits prismes à 4 pans, un sel intermédiaire répondant à la formule $2[KO,Au^2O^3,4AzO^5] + 2KO,Au^2O^3,5AzO^5 + AzO^5HO$.

L'Azotate neutre double d'or et de rubidium, $RbO,Au^2O^3,4AzO^5$, se présente en cristaux jaunes et transparents et se prépare comme le sel neutre de potassium.

L'Azotate acide double d'or et de rubidium, $2RbO,Au^2O^3,5AzO^5 + AzO^5,HO$, se présente en petits feuillets rhombiques ou en prismes à 6 ou 8 pans de couleur jaune clair. Il se prépare comme le sel acide de potassium.

L'Azotate neutre double d'or et de thallium, $TlO,Au^2O^3,4AzO^5$, se prépare comme les autres sels neutres et s'obtient cristallisé sous forme de petits prismes hexagonaux de couleur jaune verdâtre. Si l'on fait agir sur l'azotate aurique un excès d'azotate thalleux, on obtient de l'azotate thallique et de l'or métallique :

$$3(TlO,AzO^5) + 2(Au^2O^3,3AzO^5) = 3(TlO^3,3AzO^5) + 4Au.$$

Cette réaction montre que l'on ne saurait obtenir l'azotate acide double d'or et de thallium en suivant le mode général de préparation des autres sels acides, et, de fait, Schottlænder n'a pu réussir à le préparer. Ce même chimiste a obtenu un azotate basique double d'or et de thallium $6Au^2O^3,2TlO^3,3AzO^5,15HO$, en décomposant par l'eau l'azotate thallique en présence de l'azotate aurique acide.

B. *SULFITES*

Les sulfites alcalins agissent sur les aurates alcalins pour donner des sels doubles que l'on envisage : tantôt comme des sulfites ou des hyposulfites doubles, tantôt, au contraire, comme des composés de constitution spéciale auxquels on a réservé le nom d'*aurosulfites*.

Sulfite double d'aurosammonium et d'ammoniaque — Ce sel se présente, d'aprés Haase, en petites tables rhomboïdales blanches et soyeuses.

Il est stable en présence de l'ammoniaque qui le dissout en partie, à chaud, et le décompose, à l'ébullition, en précipitant de l'or métallique. Il est difficilement soluble dans l'eau pure qui, par une action prolongée, finit par le décomposer entièrement, en donnant de l'or métallique. Les acides le détruisent, en précipitant de l'or et en dégageant de l'acide sulfureux.

Pour le préparer, on verse goutte à goutte une solution neutre de chlorure d'or dans une dissolution chaude de sulfite d'ammonium additionnée d'ammoniaque concentrée. Il se produit d'abord un précipité d'or fulminant, qui se redissout ensuite dans la liqueur. En continuant à ajouter du chlorure d'or, on précipite le sulfite ammoniacal double et, par refroidissement, la liqueur laisse déposer encore une certaine quantité de ce sel.

Le précipité séché dans le vide répond, d'après Haase, à l'une ou l'autre des deux formules suivantes :

$$AzH^4O.SO^2 + 3(AzH^3AuO.SO^2) + 3HO$$
$$2(AzH^4O.SO^2) + 5(AzH^3AuO.SO^2) + 2HO;$$

c'est le sulfite $AzH^3AuO.SO^2$ qui constitue le *sulfite d'aurosammonium*. On pourrait encore préparer le sulfite double auroammoniacal par l'action directe du sulfite d'ammonium sur l'or fulminant.

Aurosulfite de potassium. — Ce sel est connu sous forme de longues aiguilles jaunes, insolubles dans l'alcool et dans les liqueurs alcalines.

L'eau le décompose, surtout à l'ébullition, en donnant de l'acide sulfureux et une solution incolore qui laisse déposer de l'or. Les acides provoquent la même décomposition. Sous l'action de la chaleur, il se dédouble en or et sulfate de potasse.

On le prépare en versant, goutte à goutte, du sulfite de potassium dans une dissolution alcaline d'aurate de potasse ; la solution se colore d'abord en brun, puis laisse déposer l'aurosulfite en fines aiguilles jaunes.

Cet aurosulfite peut être représenté par la formule suivante :

$$Au^2O^3.3SO^2 + 5(KO,SO^2) + 5HO.$$

Il a donc la composition d'un sulfite double, mais on peut encore le consi-

dérer comme une combinaison d'aurate et de bisulfite de potassium en écrivant la formule précédente comme suit :

$$KO.Au^2O^3 + 4(KO.2SO^2) + 5HO.$$

D'après Fremy, si l'on consulte le mode de production, les propriétés et la composition de l'aurosulfite de potassium, on est porté à considérer ce sel comme résultant de la combinaison de la potasse avec un acide ternaire formé d'or, de soufre et d'oxygène. D'après Haase, l'aurosulfite est un sulfite aureux double.

Aurosulfite de sodium. — Ce sel se présente sous la forme d'un précipité rouge-orangé, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et qui est représenté par la formule $Au^2O.SO^2 + 3(NaO.SO^2) + HO$. Il est décomposé par les acides et donne de l'acide sulfureux et de l'or métallique.

Sa dissolution neutre n'est pas précipitée par l'hydrogène sulfuré, mais, par l'addition d'un acide, on obtient dans les mêmes conditions un précipité de sulfure d'or (Haase).

Les sels de calcium, de magnésium, de zinc, de cuivre ne donnent rien en liqueur neutre ; l'azotate d'argent donne un précipité blanc qui jaunit peu à peu.

On prépare l'aurosulfite de sodium en décomposant l'aurosulfite de baryum par le carbonate de sodium ; il se précipite du carbonate de baryte et, dans la liqueur incolore, on ajoute de l'alcool pour séparer l'aurosulfite.

Aurosulfite de baryum. — C'est un corps rouge-pourpre, altérable à l'air et représenté, d'après Haase, par la formule $Au^2OSO^2 + 3(BaO.SO^2) + nHO$.

Pour le préparer, on verse du bisulfite de sodium dans une dissolution alcaline bouillante d'aurate de sodium. Il se forme, d'abord, un précipité jaune qui se redissout ensuite en donnant une liqueur incolore, tenant en dissolution de l'aurosulfite de sodium. Dans cette liqueur on ajoute du chlorure de baryum, qui précipite l'aurosufite de baryum.

Hyposulfite d'or et de sodium, $Au^2OS^2O^2 + 3(NaO,S^2O^2) + 4HO$. — L'hyposulfite d'or et de sodium, connu dans le commerce sous le nom de *Sel de Fordos et Gélis*, se présente en fines aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool possédant une saveur sucrée, et se décomposant sous l'action de la chaleur en or métallique et sulfate de soude.

L'acide azotique le décompose vivement et de l'or métallique se dépose.

Les dissolutions métalliques le décomposent également et le sesquichlorure d'or lui-même, employé en excès, l'oxyde en transformant tout le soufre en acide sulfurique et en mettant l'or en liberté.

L'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins forment dans sa dissolution un précipité noirâtre.

Contrairement à la presque totalité des sels d'or, il n'est réduit, ni par le chlorure stanneux, ni par le sulfate ferreux ni par l'acide oxalique.

Ni l'acide chlorhydrique, ni l'acide sulfurique ne donnent dans sa dissolu-

tion ce dépôt de soufre et ce dégagement d'acide sulfureux qui sont les caractéristiques des autres hyposulfites. Les propriétés de l'hyposulfite double d'or et de sodium offrent donc cette particularité curieuse de ne se rapprocher, ni des propriétés des sels d'or, ni des propriétés des hyposulfites. Aussi quelques chimistes le considèrent-ils comme présentant une constitution analogue à celle des aurosulfites précédemment décrits.

Si l'on verse du chlorure de baryum dans une dissolution d'hyposulfite d'or et de sodium, on obtient un précipité gélatineux d'**hyposulfite double d'or et de baryum**, dans lequel 3 équivalents de baryte se sont substitués aux 3 équivalents de soude du sel de Fordos et Gélis.

En traitant l'hyposulfite d'or et de baryum par l'acide sulfurique, on élimine toute la baryte et l'on obtient de l'*hyposulfite d'or hydraté* qui est incristallisable et assez stable à la température ordinaire.

Pour préparer l'*hyposulfite d'or et de sodium* on fait réagir des dissolutions concentrées de chlorure d'or et d'hyposulfite de soude; en additionnant la liqueur d'alcool, le sel double se précipite en fines aiguilles blanches. Pour purifier ces cristaux, on les dissout dans l'eau et on précipite de nouveau par l'alcool.

L'hyposulfite d'or et de soude, à la dose de 1 gramme dans 1 litre d'eau distillée, servait autrefois à fixer les images daguerriennes (Fizeau).

C. *SULFATES.*

Les sulfates d'or ont été étudiés, il y a quelques années, par Pelletier et par Prat, mais ce n'est que depuis les récentes recherches de Schottlænder que l'on possède des données certaines sur ces sels. Prat avait fait connaître des composés auxquels il a donnés les noms de *protosulfate* et de *sesquisulfate d'or*, mais comme il n'a pas donné la composition de ces corps, il est impossible d'être fixé sur leur constitution chimique véritable.

Le *protosulfate* se prépare, d'après lui, en attaquant à 300° l'éponge d'or par un mélange formé de 3 équivalents d'acide sulfurique $SO^3.HO$ et d'un équivalent d'acide iodique $IO^5.HO$, puis en dissolvant le produit dans l'acide azotique fumant. Cette dissolution, étendue d'eau, laisse déposer un précipité brun de protosulfate, très altérable à la lumière et à l'air.

Le *sesquisulfate* est un sel rouge pourpre, cristallisant difficilement et se décomposant, sous l'action de l'eau, en protosulfate insoluble et en sulfate acide qui reste en dissolution. Il donne, avec le sulfate de potasse, un sel double cristallisant en octaèdres et qui, d'après Prat, serait un alun.

D'après les travaux de Schottlænder, on connaît actuellement un sulfate de protoxyde d'or, un sulfate acide (bisulfate) de sesquioxyde d'or et un sulfate double d'or et de potasse.

Le **sulfate de protoxyde d'or** ou **sulfate aureux**, AuO,SO^3, se

présente en petits prismes rouges, se décomposant sous l'action de l'humidité pour donner de l'hydrate aureux. Il est insoluble dans l'acide sulfurique concentré, mais ce dernier le décompose à l'ébullition et donne de l'or et du sulfate aurique.

Pour l'obtenir, on évapore, à 250° environ, une dissolution de sulfate aurique dans l'acide sulfurique concentré.

Le **sulfate aurique acide**, $2SO^3,Au^2O^3,HO$, s'obtient, d'après Schottlænder, sous forme d'une poudre cristalline jaune serin, en chauffant vers 200° avec de l'acide sulfurique, l'azotate protobasique, Au^2O^3,AzO^5. On peut encore le préparer en dissolvant l'hydrate aurique par de l'acide sulfurique concentré et en chauffant à 180° la dissolution ainsi obtenue.

Ce sel est très hygroscopique. Il se décompose sous l'influence de l'humidité, en donnant de l'hydrate aurique et de l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique le disssout et il se forme, en même temps, du chlorhydrate de chlorure aurique. L'acide azotique concentré est sans action sur lui.

Il se dissout vers 200° dans l'acide sulfurique, en donnant une solution rouge orangé.

Le **sulfate aurico-potassique**, $Au^2O^3,2SO^3 + KO,2SO^3$, se présente sous forme d'une poudre jaune cristalline et s'obtient, d'après Schottlænder, en concentrant à 200° une liqueur sulfurique tenant en dissolution le sulfate aurique acide et du bisulfate de potasse.

D. *IODATE.*

Pleischt désigne sous le nom d'**Iodate aurique** le précipité jaune que l'on obtient en ajoutant à une solution de chlorure aurique un iodate ou de l'acide iodique. Le précipité est soluble dans un grand excès d'eau.

E. *AUROSILICATES*

L'existence des **Aurosilicates** est admise aujourd'hui sans contestation et l'incorporation de l'or dans les verres est utilisée depuis des siècles dans l'art du verrier.

Les verres aurifères se préparent, d'ordinaire, en ajoutant au mélange vitrifiable une solution de chlorure d'or; voici, d'après Wurtz, l'un de ces mélanges :

$1^k,640$ sable fin,
$0^k,936$ salpêtre,
$0^k,405$ soude,
$0^k,124$ carbonate de chaux,

0k,073 acide arsénieux,
0k,140 minium,
0k,124 verre d'antimoine.

On ajoute à ce mélange 3gr,41 d'or dissous dans l'eau régale et l'on chauffe au rouge blanc. Le verre qui sort du creuset est incolore et transparent, mais, si on le *flambe* ou si on le recuit au rouge sombre, il devient d'un beau rouge en gardant sa transparence.

Pour expliquer ce fait, H. Rose admettait la formation à haute température d'un silicate aureux incolore qui, par le réchauffage à une température inférieure, abandonnerait une partie de son protoxyde d'or.

Nos expériences personnelles nous ont permis de généraliser les conditions d'incorporation de l'or dans les éléments du verre; les résultats en sont consignés dans le tableau suivant (E. Cumenge et Edmond Fuchs).

DÉSIGNATION	COMPOSITION DU VERRE						ÉTAT D'INCORPORATION DE L'OR	NATURE DU VERRE OBTENU			OBSERVATIONS
	SILICE	POTASSE	CHAUX	MAGNÉSIE	MINIUM	OR		TRANSPARENCE	COULEUR	RÉSULTAT AU FLAMBÉ	
Cristal n° 1. .	40	9	0	6	45	0,25	Aurate de magnésie.	Parfaite.	Jaune topaze.	Couleur pourpre transparente.	
Cristal n° 2. .	43	10	0	4	43	0,30	Aurate de magnésie.	Parfaite.	Jaune, d'une intensité croissante vers le bas.	Couleur pourpre transparente.	Quelques bulles et au fond un petit bouton d'or représentant le quart de l'or introduit.
Verre n° 4 .	60	24	13	3	0	0,10	Aurate de magnésie.	Parfaite.	Vert très pâle.	Décoloration complète.	Quelques bulles.
Verre n° 5. .	57	30	15	0	0	0,25	Aurosilicate de soude.	Parfaite.	Jaune clair.	Couleur jaune transparente.	10 pour 100 de la potasse introduite sous forme de nitre.
Verre n° 6. .	53	29	13	5	0	0,15	Aurate de magnésie.	Un peu laiteuse.	Jaune de miel.	Opaque blanc-rosé.	25 pour 100 de la potasse introduite sous forme de nitre.
Verre n° 7. .	57	28	0	0	Oxyde d'antim. 2	0,15	Chlorure double d'or et d'antimoine.	Parfaite.	Blanc jaunâtre.	Transparent sans changement.	Un excès d'or introduit s'est réuni sous forme de petit bouton.
Verre n° 8. .	55	26	13	6	0	0,50	Aurate de magnésie.	Trouble par la présence d'or métallique.	Dichroïque bleue par transparence.	Sans changement.	

On remarque que la couleur pourpre transparente n'est produite au flambé que lorsque le verre contient un oxyde de plomb, c'est-à-dire lorsqu'il forme un véritable cristal, analogue à celui dont nous avons cité plus haut la composition, et que le phénomène de coloration au flambé change de nature lorsque l'or est incorporé sous forme d'aurate alcalino-terreux, permettant la facile formation d'un auro-silicate d'une grande stabilité.

De récentes expériences, entreprises par l'un de nous (E. Cumenge), tendent à prouver l'importance qu'il serait permis d'attribuer aux *auro-silicates alcalins*, obtenus par *voie humide*, pour expliquer la formation des quartz aurifères. Nous nous bornerons à citer les faits suivants, qui découlent de ces expériences, réservant les appréciations théoriques pour le chapitre relatif à la genèse de l'or dans les filons.

1° Si l'on mélange un aurate alcalin, obtenu par une dissolution d'acide aurique dans de la soude caustique, avec une dissolution alcaline de silicate de soude (*liqueur des cailloux*), on peut concentrer la dissolution jusqu'à consistance sirupeuse, sans qu'il se produise de décomposition. L'auro-silicate de soude a donc une certaine stabilité tant qu'il y a un excès d'alcali.

2° La décomposition de cet auro-silicate s'obtient par l'addition d'acide chlorhydrique qui précipite la silice gélatineuse, entraînant avec elle une certaine proportion d'or, sous la forme d'un magma blanc rosé.

3° Cette décomposition s'obtient, en outre, d'une façon complète, par une dissolution d'acide carbonique dans l'eau sous pression. Ainsi, en introduisant l'auro-silicate alcalin sirupeux dans une bouteille d'eau de Seltz que l'on bouche hermétiquement, on voit la décomposition s'opérer peu à peu sans que la masse semi-fluide se dissolve, et celle-ci est remplacée, au bout de quelques jours, par de la silice cohérente qui prend, après exposition à l'air, un aspect opalin blanc rosé.

4° La silice gélatineuse, obtenue par décomposition d'un auro-silicate alcalin, étant chauffée au rouge dans un courant de vapeur d'eau, prend, tantôt une belle couleur rose inaltérable, tantôt une couleur rougeâtre avec grains d'or apparents, suivant la proportion de métal précieux et les conditions dans lesquelles la précipitation s'est opérée.

III. POURPRES D'OR

On désigne, sous le nom de *pourpres d'or*, des précipités aurifères colorés, dont la nature chimique ne paraît pas encore absolument déterminée et que l'on obtient en faisant réagir sur le chlorure d'or, dans des conditions déterminées, soit des sels métalliques, soit des matières organiques.

Le plus célèbre de ces pourpres est le **Pourpre de Cassius**, découvert par Cassius de Leyde en 1683. Il se forme lorsqu'on verse, goutte à goutte, une dissolution très étendue de chlorure d'or, Au^2Cl^3, dans une solution renfermant un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain.

Il se forme encore, d'après Figuier, par l'action de l'étain métallique sur le

chlorure d'or, ou par la réaction à chaud du stannate de potasse sur le protoxyde d'or. Il prend aussi naissance lorsqu'on fait réagir le chlorure d'or sur l'hydrate stannoso-stannique (Fuchs), ou lorsqu'on attaque par l'acide azotique des alliages d'or et d'étain. (Marcadieu.)

Enfin on l'obtient, d'après Müller, en réduisant le chlorure d'or par du glucose dans une liqueur alcaline tenant en suspension de l'oxyde d'étain fraîchement précipité.

Le *Pourpre de Cassius* servant de base à la fabrication de toutes les couleurs vitrifiables, roses, rouges ou violettes, dont on fait usage dans la peinture sur porcelaine ou sur émail, sa préparation offre une certaine importance, et nous allons, à cet égard, indiquer les méthodes qui ont paru donner les meilleurs résultats.

Bolley recommande le procédé suivant : On dissout 10 grammes de *pink-salz*, ou chlorostannate d'ammoniaque, dans 40 grammes d'eau, et on attaque avec cette liqueur 1gr,07 d'étain métallique en chauffant jusqu'à dissolution complète. Dans cette solution, étendue de 140 grammes d'eau, on verse une liqueur aurique, préparée en attaquant 1gr,34 d'or par de l'eau régale et additionnée de 480 grammes d'eau. Le pourpre de Cassius se précipite immédiatement.

Salvétat préconise le mode de préparation suivant, dont on fait usage à la manufacture de Sèvres :

On dissout 0gr,5 d'or fin dans une eau régale composée de 16gr,8 d'acide chlorhydrique pour 10gr,2 d'acide azotique et on étend de 14 litres d'eau.

Dans cette liqueur, on verse une dissolution de protochlorure et de bichlorure d'étain préparée de la façon suivante : On prend 3 grammes d'étain fin laminé et on l'introduit par petites portions dans 18 grammes d'eau régale, préparée comme celle qui a servi à la dissolution de l'or et additionnée de 3 à 5 grammes d'eau pure. La réaction doit se faire lentement et, au besoin, on doit la ralentir en refroidissant le vase dans lequel elle s'effectue. Lorsque l'étain est entièrement dissous, on décante la liqueur et on la verse goutte à goutte dans la liqueur aurique. Le précipité que l'on obtient ainsi, lavé à l'eau bouillante, est d'un beau rouge vineux.

Figuier préfère le procédé suivant : On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'eau régale composée de 4 parties d'acide chlorhydrique et de 1 partie d'acide azotique ; on évapore à sec et on reprend le résidu par 750 grammes d'eau pure. Dans la liqueur ainsi préparée on place quelques lames d'étain ; la dissolution devient bientôt brune, puis elle laisse déposer un précipité pourpre qu'on lave sur le filtre, après l'avoir fait bouillir, au préalable, avec une dissolution concentrée de sel marin, pour l'empêcher de passer au travers du filtre.

Enfin Müller a montré qu'on pouvait obtenir des pourpres de colorations différentes en faisant varier la proportion de chlorure d'or, réduit par le glucose dans une liqueur tenant en suspension de l'oxyde d'étain fraîchement précipité. Ainsi le pourpre à 1 pour 100 d'or est rouge fleur de pêcher; le pourpre à 5 pour 100 d'or est rouge violacé et le pourpre à 10 pour 100, rouge violacé avec des reflets bruns.

Pour obtenir 10 grammes du pourpre à 10 pour 100, on dissout dans 200 grammes d'eau une quantité de chlorure d'étain équivalente à 9 grammes d'oxyde stannique, et on additionne la solution de carbonate de potasse jusqu'à réaction alcaline. On y ajoute 1 gramme d'or à l'état de chlorure, puis du glucose ; on étend jusqu'à 300 centimètres cubes et on chauffe jusqu'à ce que le précipité ait atteint son maximum de coloration.

Les pourpres obtenus par Müller perdent leur coloration lorsqu'on les chauffe au rouge naissant. Le pourpre de Cassius, préparé par l'une des trois premières méthodes que nous avons indiquées, devient au contraire rouge-brique après calcination.

Le pourpre de Cassius n'est pas attaqué par la potasse, mais l'ammoniaque le dissout en donnant une liqueur qui, sous l'action de la lumière, devient bleue, puis incolore, et laisse finalement déposer de l'or métallique.

D'après Proust, la couleur du pourpre de Cassius est avivée par l'action des acides azotique et sulfurique étendus.

D'après le même chimiste, le mercure n'enlève pas d'or métallique au pourpre de Cassius, tandis que, d'après Buisson, la séparation s'effectue vers 150°.

D'après les observations de Fuchs, le pourpre ne céderait pas davantage de l'or au mercure après calcination.

En le fondant avec de l'azotate de potasse, on obtient, d'après Berzélius, un régule d'or et d'étain et un stannate de potasse. Enfin Desmarest a constaté qu'il est noirci par le chlorure d'étain et les réducteurs ordinaires.

Les chimistes sont loin d'être d'accord sur la constitution chimique du pourpre de Cassius. Berzélius, et après lui Fuchs et Barral, l'ont considéré comme un stannate de protoxyde d'étain et de sous-oxyde d'or.

Dumas le considérait comme une combinaison de bioxyde d'étain, SnO^2, de protoxyde d'étain, SnO, et de protoxyde d'or, AuO.

Macquer l'a envisagé comme un mélange de bioxyde d'étain et d'or métallique, et Wagner, Proust et Gay-Lussac ont partagé la même opinion.

Figuier le considère comme un stannate aureux de composition parfaitement définie et répondant à la formule : $SnO^2Au^2O + 4HO$.

Pour Debray, le pourpre de Cassius est une laque d'acide stannique colorée par de l'or très divisé. Ce savant fait observer que la matière colorante de cette laque est devenue alors insoluble dans le mercure, son dissolvant habituel, comme, dans la teinture ordinaire, les couleurs bon teint résistent à l'eau par suite de leur union avec la fibre des tissus ou avec les mordants.

Les expériences suivantes, exécutées par Debray, confirment, d'après lui, pleinement son opinion : 1° Si l'on fait bouillir un mélange de solutions de bichlorure d'étain et d'acétate de soude, il se précipite de l'acide stannique, et si, dans la liqueur encore chaude, on ajoute un peu de chlorure d'or, puis de l'oxalate de potasse, la réduction de l'or s'opère immédiatement et la presque totalité du métal se précipite sur l'oxyde d'étain, qui prend la couleur ordinaire du pourpre de Cassius.

2° Si, dans une liqueur chaude tenant en dissolution du chlorure aurique saturé par de l'acétate de soude, on ajoute de l'alumine en gelée, puis de

l'oxalate de potasse, l'or réduit se précipite sur l'alumine et lui communique une coloration analogue à celle du pourpre de Cassius.

Les deux laques ainsi obtenues, agitées pendant plusieurs heures dans l'eau avec du mercure, n'ont rien perdu de leur coloration; elles jouissent donc des mêmes propriétés que le pourpre de Cassius, préparé par les méthodes ordinaires.

Debray fait, en outre, remarquer que la solution ammoniacale du pourpre de Cassius laisse déposer lentement de l'or métallique, le bioxyde d'étain restant presque entièrement dissous. Le fait est tout naturel si le pourpre de Cassius est une laque, mais s'explique difficilement si l'or est dans le pourpre à l'état d'oxyde, car l'ammoniaque donne, avec les oxydes des métaux précieux, des produits plus ou moins complexes, sans mettre jamais le métal en liberté.

Récemment Müller a repris, en les généralisant, les expériences de Debray, et il a montré que l'or était susceptible de donner avec la magnésie, la chaux, le sulfate de baryte, le phosphate de chaux, les oxydes de plomb et de zinc et même avec les matières organiques, des pourpres aussi beaux que le pourpre de Cassius.

Pour préparer le **Pourpre auro-magnésien**, on chauffe à 100° une dissolution de chlorure aurique tenant en suspension de la magnésie; tout l'or est précipité à l'état d'oxyde et forme, avec la magnésie, une combinaison qui se mélange intimement avec la magnésie en excès, en teintant celle-ci en jaune clair. On filtre le précipité, on le sèche, puis on le calcine dans un creuset de platine. L'oxyde d'or se décompose et donne de l'or métallique très divisé, qui communique à la magnésie une coloration pourprée. Cette coloration varie avec la proportion d'or métallique que renferme le précipité. Müller donne à cet égard les renseignements suivants :

Un pourpre à	25,3	p. 100	d'or est	brun rouge.
	25	—	—	rouge carmin foncé.
	20	—	—	rouge carmin.
	10	—	—	rouge carmin clair.
	5	—	—	rouge franc.
	3	—	—	rose.
	1	—	—	rose clair.
	0,2	—	—	rose tendre.
	0,1	—	—	rosé.

Si l'on chauffe au rouge les pourpres auro-magnésiens, ils prennent, à la flamme réductrice, une coloration violette, et à la flamme oxydante une belle teinte rouge qui disparaît en élevant la température.

On obtient des **pourpres auro-calciques** en opérant avec la chaux dans des conditions analogues. Un pourpre auro-calcique à 10 pour 100 d'or présente la même coloration rose que le pourpre auro-magnésien à 1 pour 100 d'or.

La baryte, dans les mêmes circonstances, a donné des résultats incertains. En revanche, en réduisant par le glucose une dissolution de chlorure aurique tenant en suspension du sulfate de baryte, on a obtenu de beaux **pourpres**

auro-barytiques. On obtient des résultats analogues en substituant, au sulfate de baryte, le phosphate de chaux, le carbonate de chaux, l'oxyde de zinc ou l'oxyde de plomb. Avec la silice les résultats sont médiocres.

Les plus belles colorations s'obtiennent, d'après Müller, avec l'alumine. On opère de la façon suivante : On ajoute, à une solution d'alun, du carbonate de potasse jusqu'à réaction alcaline, puis un peu de glucose. On verse, dans la liqueur ainsi préparée, du chlorure d'or et on chauffe ; il se forme d'abord un précipité violet et celui-ci devient ensuite d'un beau pourpre.

Un **pourpre auro-aluminique** à 0,1 pour 100 d'or présente la même coloration qu'un pourpre auro-magnésien à 0,5 pour 100 d'or.

Müller a montré que les étoffes pouvaient également prendre une coloration rouge sous l'influence de l'or finement divisé.

Ainsi, en introduisant, dans un bain d'or à 0,3 pour 100, un morceau de soie bien décreusée et plongeant ensuite ce même morceau dans un bain de réduction renfermant du glucose et de la potasse, l'étoffe prend une coloration rouge intense.

De toutes ces expériences Müller conclut que la nature chimique des corps avec lesquels l'or est susceptible de donner des pourpres n'a qu'une importance secondaire et que, par suite, les colorations observées résultent, non d'une combinaison nouvelle de l'or, mais simplement de la présence de celui-ci à un état de division infinitésimale ; c'est l'opinion qu'avait formulée Debray il y a déjà quelques années.

§ 2. COMBINAISONS DE L'OR AVEC LES MÉTALLOÏDES AUTRES QUE L'OXYGENE.

I. COMBINAISONS DE L'OR AVEC L'AZOTE

Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur les divers oxydes d'or, on obtient des *composés azotés fulminants* généralement désignés par le nom de **fulminates**, qui ont une constitution chimique variable, mais que l'on peut rapprocher de celle des *amines métalliques*.

Dumas, Raschig et Schottlænder sont les seuls auteurs qui, à notre connaissance, se soient occupés des combinaisons azotées de l'or ; mais leurs travaux ne sont pas assez complets pour qu'il soit possible de présenter ici une étude rationnelle de ces combinaisons. Aussi nous contenterons-nous d'exposer successivement l'action de l'ammoniaque sur les divers oxydes d'or, en résumant les connaissances acquises sur les composés résultant de cette action.

L'oxyde sous-aureux hydraté, mis en digestion avec de l'ammoniaque concentrée, se convertit à la longue, d'après Raschig, en un composé fulminant, noir foncé, répondant à la formule $Au^6Az^2H^3 + 8HO$, après dessiccation en présence de l'acide phosphorique anhydre. Ce composé ne fait pas explosion par le

frottement, mais déflagre au contact d'un fer rouge. Mis en digestion pendant plusieurs jours avec de l'eau froide, il se convertit en un autre azoture qui, après avoir été séché en présence de l'acide phosphorique anhydre, peut être représenté par la formule $Au^6Az + 10HO$; la même réaction est obtenue immédiatement au moyen de l'eau bouillante. On est donc conduit à dire, avec Raschig, que l'action de l'eau sur le composé $Au^6Az^2H^3 + 8HO$ paraît produire le remplacement de 1 équivalent d'ammoniaque AzH^3 par 2 équivalents d'eau.

Le corps Au^6Az peut être considéré comme une ammoniaque métallique obtenue par la substitution de 2 équivalents d'or à 1 équivalent d'hydrogène dans la formule AzH^3; ce serait donc, suivant la nomenclature admise, une *triaurisamine*.

Cette triaurisamine, d'après Raschig, est stable vis-à-vis des acides étendus.

Si l'on fait agir sur l'oxyde sous-aureux, non plus de l'ammoniaque, mais une solution de méthylamine concentrée, $C^2H^2.AzH^3$, on obtient un résidu noir, peu explosible, répondant à la formule $C^2H^3Au^4Az$. Ce corps, traité par l'eau bouillante, se convertit en un azoture renfermant 8 équivalents d'or pour 1 d'azote. (Raschig.)

L'hydrate de protoxyde d'or, traité par l'ammoniaque concentrée, est transformé, sans changer d'aspect, en un produit très explosible qui renferme, d'après Raschig, le composé $Au^3Az.3HO$ que l'on peut envisager, en faisant abstraction des équivalents d'eau, comme une *triaurosamine*.

Cette triaurosamine est convertie, par l'action de l'eau bouillante, en un corps brunâtre, renfermant deux fois moins d'azote et pouvant être considéré, par conséquent, comme une triaurisamine.

Si l'on fait réagir une solution concentrée de méthylamine sur l'hydrate de protoxyde d'or, on obtient un corps noir, peu explosible, dont la composition exacte n'a pas été déterminée. (Raschig.)

L'action de l'ammoniaque sur le sesquioxyde d'or a été étudiée par Dumas. Cette action donne naissance à un corps explosif se présentant sous forme d'une poudre vert olive, dont la composition peut être représentée par la formule $Au^2Az.AzH^3.3HO$. Dumas a considéré, dès l'origine, ce corps comme étant un ammoniure métallique, et avec la nomenclature actuelle, on pourrait l'envisager comme une *diauridiamine;* mais quelques chimistes, ainsi que nous l'avons déjà dit, écrivent sa formule sous la forme $2AzH^3.Au^2O^3$ et considèrent, par suite, le corps qu'elle représente comme un *aurate d'ammoniaque*. Quoi qu'il en soit, ce composé présente les propriétés suivantes :

Il détone par le choc ou même parfois spontanément. Il fait explosion par a chaleur, à 143 degrés; mais il perd cette propriété, si on le chauffe pendant quelque temps avec précaution, au-dessous de cette température, ou encore si on le mélange à des corps inertes, tels que des oxydes ou des sels métalliques. Il est décomposé, sans explosion, par l'hydrogène sulfuré et par le chlorure d'étain, se dissout dans l'acide sulfurique et dans l'acide chlorhydrique et peut être précipité de ses dissolutions acides par la potasse. Il est également soluble dans le cyanure de potassium. L'eau bouillante ne lui fait perdre que très peu d'ammoniaque, contrairement à ce que l'on observe pour les composés fulminants obtenus avec les oxydes d'or inférieurs (Raschig). L'acide azotique lui

en enlève davantage, en le transformant en un produit un peu plus explosif.

Dumas a également étudié l'action de l'ammoniaque sur le chlorure aurique. D'après cet auteur, en faisant digérer du chlorure d'or avec de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque en excès, on obtient un corps jaune faisant explosion dans les mêmes circonstances que le précédent et qui, traité par un mélange d'ammoniaque et de potasse caustique, laisse un résidu identique à l'or fulminant obtenu avec le sesquioxyde d'or. La composition du corps jaune peut être, d'après Dumas, représentée par la formule

$$2AzH^3.Au^2Az + 2AzH^3.Au^2Cl + 9HO;$$

mais, d'après Raschig, cette composition varie suivant les circonstances. C'est ainsi que, si l'on verse une solution de chlorure aurique dans de l'ammoniaque concentrée, on obtient un précipité à peu près exempt de chlore et de composition presque identique à celle de l'or fulminant obtenu avec le sesquioxyde; si l'on précipite, au contraire, incomplètement une solution de chlorure aurique par l'ammoniaque, on obtient un corps jaune, difficile à filtrer, auquel Raschig attribue la formule Au^2AzHCl.

II. COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE SOUFRE

Les connaissances relatives aux sulfures simples ou aux sulfures doubles d'or sont encore extrêmement restreintes et les données que l'on peut trouver à cet égard dans les travaux des savants qui se sont occupés de la chimie de l'or sont absolument contradictoires. Ainsi, d'après Berzélius, il existe deux sulfures d'or, le sulfure sous-aureux Au^2S et le sulfure aurique Au^2S^3, tandis que Dumas mentionne seulement l'existence du sulfure aurique Au^2S^3, et que Levol, Fellenberg et Krüss admettent que c'est le protosulfure AuS qui prend naissance dans les conditions indiquées par les autres chimistes pour la production du sulfure aurique. Les mêmes contradictions se retrouvent dans les données relatives aux sulfures doubles; aussi nous bornerons-nous, dans ce qui suit, à reproduire les résultats des travaux des divers observateurs, sans prétendre les concilier.

A. *SULFURES SIMPLES*

Sous-sulfure d'or ou **sulfure sous-aureux**, Au^2S. — Le *sous-sulfure d'or* serait, d'après Berzélius, une poudre brun-foncé, décomposable par la chaleur, que l'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution bouillante de sesquichlorure d'or. D'après Levol, ce précipité prend un éclat métallique sous le brunissoir et ne serait que de l'or métallique, conformément à la formule suivante :

$$4Au^2Cl^3 + 3HS + 9HO = 8Au + 12HCl + 3SO^3.$$

Sulfure d'or ou **sulfure aureux**, AuS. — D'après Levol, ce corps se produit lors de la précipitation du sesquichlorure d'or à froid par l'hydrogène sulfuré, conformément à la formule suivante :

$$4Au^2Cl^3 + 9HS + 3HO = 4Au^2S^2 + 12HCl + SO^3.$$

C'est un précipité noir, homogène, assez stable et ne se décomposant point lorsqu'on fait bouillir la liqueur dans laquelle il a pris naissance. Il est peut-être simplement un mélange de *sulfure sous-aureux* et de *sulfure aurique*, conformément à l'équation suivante :

$$2Au^2S^2 = Au^2S + Au^2S^3.$$

Krüss a repris récemment les expériences de Levol et est arrivé à préparer du protosulfure absolument pur en prenant les précautions suivantes : dans une solution absolument neutre et froide de chlorure aurique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, puis on jette le précipité de sulfure d'or sur un filtre et on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne décèlent plus trace d'acide sulfurique. On fait ensuite digérer le sulfure avec de l'alcool absolu, puis avec du sulfure de carbone, afin d'enlever les dernières traces de soufre libre, et enfin avec de l'éther pour entraîner le sulfure de carbone qui pourrait le souiller.

Le sulfure ainsi obtenu, séché dans le vide en présence de l'acide phosphorique anhydre, a présenté rigoureusement la composition AuS. C'est un corps d'un beau noir, dit Krüss, commençant à perdre un peu de soufre vers 140 degrés et se décomposant complètement à 270 degrés.

Sesquisulfure d'or ou **sulfure aurique**, Au^2S^3. — Ce sel est connu sous forme d'un corps brun jaunâtre, décomposable par une faible élévation de température. On l'obtient, d'après Berzélius et Rivot, en précipitant par l'hydrogène sulfuré une dissolution froide de sesquichlorure d'or, ou en décomposant par l'acide chlorhydrique un sulfosel d'or. Nous venons de voir que Levol considère le précipité qui se forme dans ces conditions comme du sulfure aureux.

Ce précipité est entièrement soluble dans les sulfures alcalins, en formant des sulfures doubles solubles ; il est partiellement soluble dans la potasse, à l'état de sulfaurate, en laissant déposer de l'or métallique.

Un excès de sesquichlorure le décompose en or et acide sulfurique (Jacquelain). Enfin il est légèrement soluble dans une dissolution saturée d'hydrogène sulfuré (Bischoff).

B. *SULFURES DOUBLES*

Le sesquisulfure d'or se dissout, en partie, à 100° dans les dissolutions alcalines concentrées, pour former des sulfures doubles auxquels on donne le nom

de **sulfaurates alcalins**. Ces mêmes sulfaurates se produisent encore, lorsqu'on dissout le sesquisulfure d'or fraîchement précipité dans des dissolutions de monosulfures alcalins. Les liqueurs ainsi obtenues sont rougeâtres et laissent déposer du sulfure d'or lorsqu'on les décompose par de l'acide chlorhydrique étendu.

La dissolution du sesquisulfure d'or dans le monosulfure de sodium, laisse déposer, par évaporation dans le vide, **le sulfaurate de sodium** sous forme de prismes incolores à 6 pans, auxquels on attribue la formule $Au^2S^3,NaS + 10HO$.

En opérant dans des conditions analogues, on n'a pas pu obtenir **le sulfaurate de potassium** nettement cristallisé.

Par voie sèche, le sulfure d'or et même l'or métallique se combinent également avec les sulfures alcalins pour donner des sulfures doubles. C'est ainsi qu'en fondant de l'or métallique avec du polysulfure de potassium, on obtient **un sulfure double d'or et de potassium**. C'est ainsi également que l'on peut obtenir le sulfaurate de sodium en fondant au rouge vif, dans un creuset, un mélange d'or métallique, de soufre et de monosulfure de sodium.

Enfin, récemment, Pattinson Muir a signalé l'existence d'**un sulfure double d'or et d'argent**, $2Au^2S^3,5Ag^2S$, que l'on prépare en faisant passer du soufre en vapeur à travers un mélange d'or et d'argent fondu sous une couche de borax.

Le corps que l'on obtient ainsi est fragile, d'aspect cristallin dans la cassure et d'une densité égale à 8,159. Chauffé à l'air, il ne présente aucune altération; mais, fondu avec du carbonate de sodium, il se décompose en donnant un alliage d'or et d'argent.

L'acide azotique et l'acide sulfurique concentré l'attaquent à l'ébullition, en laissant un résidu de sulfure d'or.

Le sesquisulfure d'or ne se combine pas seulement avec les sulfures métalliques, il donne également avec les sulfures des métalloïdes des sels doubles qui ont été peu étudiés.

Le **Sulfarsénite d'or**, $2Au^2S^3,3AsS^3$, se présente sous forme d'un précipité jaune, noircissant rapidement et se décomposant, lorsqu'on le fond, en donnant de l'or métallique. On l'obtient en précipitant du sesquichlorure d'or par un excès de sulfarsénite de potassium.

Le **Sulfarséniate d'or**, Au^2S^3,AsS^5, forme un précipité soluble dans l'eau pure en donnant une liqueur brun rougeâtre.

Le **Sulfocarbonate d'or** est un précipité gris brun, que l'on obtient, d'après Berzélius, en versant goutte à goutte du sulfocarbonate de calcium dans une dissolution de trichlorure d'or. Le précipité noircit par dessiccation.

Le **Sulfotellurure d'or**, Au^2S^3,TeS^2 (?) se précipite lentement sous forme de flocons noirs quand on mélange du chlorure aurique et du sulfotellurure de potassium.

III. COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE SÉLÉNIUM ET LE TELLURE

Séléniure d'or, Au^2Se^3. — On obtient le séléniure d'or, d'après Ulsmann, sous forme d'un précipité noir, en dirigeant un courant d'hydrogène sélénié dans une solution de chlorure aurique.

Tellurure d'or. — On peut l'obtenir, soit en calcinant le sulfotellurure d'or, soit en dirigeant un courant d'hydrogène telluré dans une dissolution de chlorure aurique.

Des *tellurures doubles d'or et d'argent* ou *d'or et de plomb* existent dans la nature, mais ils n'ont pas été, à notre connaissance, reproduits dans le laboratoire.

IV. COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE PHOSPHORE ET L'ARSENIC.

Phosphures d'or. — Un phosphure d'or répondant à la formule Au^2Ph a été obtenu par voie sèche, par Davy, en chauffant, à l'abri de l'air, de l'or divisé et du phosphore. Ce phosphure se présente sous la forme d'une masse grise, plus facilement fusible que l'or et se volatilisant aisément; d'après Egleston, ce composé résisterait complétement à l'action du mercure.

Le même phosphure, mais jouissant de propriétés sensiblement différentes, a été obtenu par voie humide, par Cavazzi, en précipitant par l'hydrogène phosphoré une dissolution de chlorure d'or dans l'éther anhydre.

Le précipité, lavé à l'éther, puis séché dans le vide, en présence de la soude caustique, répond exactement à la formule Au^2Ph et se présente sous la forme d'une poudre brun-foncé, d'aspect analogue au café moulu. C'est un corps très hygroscopique qui se décompose lentement sous l'action de l'air humide, en donnant de l'or métallique et des acides hypophosphoreux, phosphoreux et phosphorique. L'eau bouillante le décompose immédiatement et l'or se précipite à l'état métallique, sous forme de petites lamelles brillantes.

Il s'enflamme à l'air lorsqu'on le chauffe vers 115 degrés. L'acide nitrique produit la même réaction à la température ordinaire; enfin l'acide sulfurique le décompose en donnant de l'or métallique, de l'acide phosphorique et de l'acide sulfureux

D'après Cavazzi, un courant d'hydrogène phosphoré, dirigé dans une solution aqueuse de chlorure aurique, donne, il est vrai, tout d'abord un précipité de phosphure Au^2Ph, mais ce dernier se décompose ultérieurement en donnant de l'or métallique et des acides phosphoreux et phosphorique.

La dissolution alcoolique du chlorure aurique est également précipitée par l'hydrogène phosphoré, mais le phosphure formé se décompose immédiatement.

Arséniures d'or. — L'arsenic a une grande affinité pour l'or et se combine aisément avec lui par voie sèche. Les combinaisons de ces deux corps

peuvent être obtenues, soit en les fondant ensemble, soit en chauffant le métal précieux dans de la vapeur d'arsenic. Ces combinaisons ont été peu étudiées, et l'existence d'un arséniure Au^2As, correspondant au phosphure que nous avons cité précédemment, ne paraît pas rigoureusement démontrée. Quoi qu'il en soit, l'arsenic, en se combinant avec l'or, donne naissance à des composés de couleur grise, plus aisément fusibles que l'or et généralement fort cassants; il suffit de la présence de quelques millièmes d'arsenic pour ôter au métal précieux toute sa malléabilité.

Récemment M. Descamps a obtenu un arséniure de composition définie, en faisant séjourner de l'arsenic dans une solution de chlorure aurique. L'arséniure ainsi obtenu est rouge et répond à la formule Au^6As. En le fondant avec l'excès d'arsenic auquel il est mélangé, sous une couche de cyanure de potassium, on obtient un arséniure jaune qui peut être représenté par la formule Au^8As^5 et dont la densité est égale à 16,2.

Le grillage à l'air d'un arséniure d'or finement pulvérisé provoque l'expulsion de la majeure partie de l'arsenic à l'état d'acide arsénieux, mais ce grillage est toujours accompagné de quelques pertes en métal précieux. Pour enlever à ce dernier les traces d'arsenic qu'il retient toujours, même après un grillage très soigné, il convient de le coupeller et même quelquefois de le scorifier, ainsi qu'il sera expliqué aux paragraphes consacrés à la coupellation et à la scorification.

Les arséniures d'or finement pulvérisés et triturés avec du mercure se décomposent en donnant de l'amalgame d'or et de l'arsenic métallique. D'après Egleston, l'amalgamation de l'or arsénié s'effectue très facilement, mais, d'après W. Stray et Cosmo Newberry, elle ne s'obtient, au contraire, que très difficilement et ne progresse qu'avec lenteur. L'arsenic métallique mis en liberté dans les premiers instants de l'opération exerce, en effet, l'influence la plus fâcheuse sur les progrès de l'amalgamation : il divise le mercure en une série de petits globules qu'il recouvre d'un enduit pulvérulent grisâtre; il prévient ainsi le contact direct du mercure avec le métal précieux et empêche, par suite, l'amalgamation de se effectuer (Skey).

V. COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE CHLORE.

A. *CHLORURES SIMPLES*

On connaît depuis longtemps le sesquichlorure d'or Au^2Cl^3, ainsi que le sous-chlorure Au^2Cl, et récemment, Thomsen a signalé l'existence d'un chlorure intermédiaire, le protochlorure AuCl. D'après Prat, il existerait encore d'autres chlorures intermédiaires qui prendraient naissance lorsqu'on traite l'or en éponge ou les chlorures inférieurs par le perchlorure Au^2Cl^5; il existerait éga-

lement, suivant le même auteur, un chlorure plus chloré que le sesquichlorure et que l'on obtiendrait en faisant passer un courant de chlore sur un chlorure d'or quelconque, convenablement chauffé. L'existence de ces corps ne paraît pas rigoureusement démontrée.

Chlorure sous-aureux ou **sous-chlorure d'or**, Au^2Cl. — Le chlorure sous-aureux se présente sous la forme d'une poudre amorphe et de couleur jaune-citron. Il n'est pas volatil, même en présence d'un courant d'acide chlorhydrique (Lindet). Il est inaltérable à l'air sec, alors même qu'on l'expose à l'action de la lumière; mais sous l'influence de l'air humide ainsi que sous l'action de l'eau froide, il se décompose en donnant de l'or métallique et du sesquichlorure d'or. L'eau bouillante provoque presque immédiatement la même réaction.

Il est entièrement décomposable sous l'action de la chaleur, en donnant de l'or et du chlore lorsqu'on le porte à une température supérieure à 200 degrés.

Pour le préparer, on chauffe, dans une capsule de porcelaine, entre 195 et 200 degrés, du chlorhydrate de sesquichlorure d'or; il est essentiel que la température ne dépasse pas 200 degrés, et l'on y arrivera facilement en chauffant la capsule sur un bain d'alliage formé de plomb, bismuth et étain associés dans des proportions convenables. Il faut avoir soin également de remuer constamment, pendant l'opération, la masse avec une baguette de verre et d'écraser les grumeaux qui peuvent se former; au bout de 2 heures environ, le chlorhydrate de sesquichlorure d'or est entièrement transformé en chlorure sous-aureux (Lindet).

Chlorure aureux ou **protochlorure d'or**, AuCl. — Le chlorure aureux est un corps dur, rouge foncé et très hygroscopique.

Sous l'influence de l'eau, il se décompose en donnant du sesquichlorure et du sous-chlorure d'or; ce dernier se décompose lui-même, sous l'action de l'eau, en or métallique et en sesquichlorure.

On prépare le protochlorure d'or, d'après Thomsen, en soumettant à un courant de chlore l'or récemment précipité et séché à 170°.

D'aprés Krüss, la transformation complète de l'or en protochlorure, sous l'influence d'un courant de chlore, s'effectue vers 140 degrés environ. Mais Lindet, qui a repris les expériences de Thomsen, n'est pas arrivé, en opérant dans les mêmes conditions, à reproduire le protochlorure AuCl, et a obtenu seulement un mélange de sous-chlorure Au^2Cl et de sesquichlorure Au^2Cl^3.

Chlorure aurique ou **sesquichlorure d'or**, Au^2Cl^3. — Le sesquichlorure d'or existe à l'état anhydre ou à l'état d'hydrate défini, renfermant 4 équivalents d'eau. Le chlorure d'or anhydre se présente tantôt en fines aiguilles rougeâtres, tantôt en longs prismes d'un beau rouge foncé, appartenant au systéme triclinique et trés aplatis suivant la face *m* (Lindet).

Il est hygroscopique et se dissout facilement dans l'eau, avec élévation de température (Thomsen). Il est également trés soluble dans l'alcool et dans l'éther; ce dernier corps l'enlève même à ses dissolutions aqueuses.

Il se dissout aussi, mais plus facilement à chaud qu'à froid, dans certains chlorures acides, tels que le trichlorure d'arsenic, le pentachlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain, le bichlorure de titane et le tétrachlorure de silicium. Le trichlorure d'arsenic dissout, à 160°, 22 pour 100 de chlorure aurique et 2,5 pour 100 seulement à 15°. La solubilité dans le pentachlorure d'antimoine est analogue; mais elle est beaucoup plus faible dans les bichlorures d'étain, et de titane, qui ne dissolvent, vers 150°, que 4 pour 100 de chlorure d'or; cette solubilité est encore plus faible dans le tétrachlorure de silicium. Toutes ces dissolutions laissent déposer, par refroidissement, de beaux cristaux de chlorure anhydre.

Sous l'action de la chaleur, le chlorure aurique se décompose, en dégageant du chlore; cette décomposition commence à s'effectuer vers 180°, avec dégagement de chlore et formation de chlorure sous-aureux Au^2Cl. Entre 220 et 230°, elle est complète et l'on obtient, comme résidu, de l'or spongieux. La lumière agit d'une façon analogue, mais plus faiblement.

Le chlorure aurique se combine aux chlorures des métalloïdes, à l'acide chlorhydrique et aux chlorures métalliques pour donner des combinaisons intéressantes qui seront décrites ultérieurement.

Il donne avec l'eau, ainsi que nous l'avons déjà dit, un *hydrate défini*, $Au^2Cl^3 + 4HO$, qui se présente en petits cristaux orangés, solubles dans un douzième de leur poids d'eau (Thomsen).

Les solutions aqueuse, acide ou neutre du chlorure d'or donnent, sous l'action des agents chimiques, quelques réactions caractéristiques qui doivent être signalées, car elles constituent les principaux caractères distinctifs des sels d'or.

La solution aqueuse du chlorure d'or est lentement décomposée sous l'influence de la lumière, et laisse déposer de l'or en paillettes; un excès d'acide chlorhydrique empêche cette décomposition.

Un courant électrique faible, dirigé dans une solution neutre et concentrée de chlorure d'or, précipite de l'or métallique sur l'électrode négative (Becquerel).

La plupart des matières organiques réduisent le chlorure d'or; cette réduction est activée par la lumière solaire, dont l'action est particulièrement sensible avec les matières sucrées ou amylacées, avec les essences, avec le charbon récemment calciné et enfin avec l'éther, qui, exposé au soleil avec le chlorure qu'il tient en dissolution, abandonne un miroir d'or métallique. Les alcalis favorisent aussi cette réduction, et l'on peut dire que toutes les matières organiques, en présence de la potasse ou de la soude, provoquent, à l'ébullition, la réduction du chlorure d'or.

Nous avons déjà donné un exemple de ces réductions (p. 66) en parlant de la coloration rouge que prennent les morceaux d'étoffe plongés dans un bain de chlorure d'or additionné de glucose et de potasse; nous ajouterons que le chimiste allemand Müller considère qu'un mélange de glycérine et de lessive sodique constitue l'un des meilleurs réducteurs du chlorure d'or. Lorsque la proportion de ce sel dans la liqueur est extrêmement faible, l'introduction du mélange de glycérine et de lessive sodique ne produit pas de précipitation im-

médiate d'or métallique, mais la solution prend d'abord une teinte rose, puis une couleur violet-foncé; elle devient enfin bleue par transparence et brun sale par réflexion. Ces diverses colorations ne sont pas provoquées par la nature spéciale du réducteur; elles s'observent aussi bien avec les réducteurs métalliques qu'avec les réducteurs organiques.

L'hydrogène, le phosphore et l'arsenic précipitent l'or métallique dans une solution de chlorure d'or neutre ou renfermant un excès d'acide. Avec l'hydrogène, d'après Oberkampf, on observe d'abord une coloration rouge et l'or métallique ne se précipite qu'en portant la liqueur à l'ébullition. D'après Figuier et Buisson, on n'obtient, dans ces conditions, qu'un précipité brunâtre, tandis que, d'après Gmelin et Russel, un courant d'hydrogène à travers une solution de chlorure d'or précipite immédiatement tout l'or à l'état métallique. Proust, Schweigger, Sadel, et récemment Krüss, ont contesté les faits précédents. D'après Krüss, l'hydrogène absolument pur n'exerce aucune action, ni à chaud ni à froid, sur le chlorure d'or, et la précipitation d'or métallique constatée par les anciens auteurs n'était due qu'à des impuretés contenues dans l'hydrogène employé. Le soufre et le sélénium se comportent comme le phosphore et l'arsenic, mais à l'ébullition seulement.

Presque tous les métaux réduisent le chlorure d'or et précipitent l'or métallique, sous forme d'une poudre brune très lourde. Avec le mercure, on obtient de l'amalgame d'or; avec le plomb, de l'or dendritique; enfin, avec l'étain on observe fréquemment la coloration caractéristique du pourpre de Cassius, en même temps qu'il se dépose de l'or métallique sous forme d'une poudre brune.

L'hydrogène sulfuré donne, dans une solution neutre ou acide de chlorure d'or, un précipité de sulfure d'or, sur la constitution duquel les chimistes ne sont pas d'accord, ainsi que nous l'avons dit antérieurement (p. 68).

L'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié et l'hydrogène antimonié réduisent la solution aqueuse du sel d'or : le premier avec formation d'acide phosphorique et d'un peu de phosphure d'or qui se décompose ultérieurement en donnant de l'or métallique et des acides phosphoreux et phosphorique, et le second avec formation d'acide arsénieux.

Les acides sulfureux, phosphoreux, hypophosphoreux, les hypophosphites, le bioxyde d'azote, le peroxyde d'azote, l'acide azoteux et les azotites donnent, dans les solutions de chlorure d'or, un précipité immédiat d'or métallique. La réduction du chlorure d'or par l'acide sulfureux est, en particulier, très fréquemment utilisée dans la docimasie de l'or; elle peut être exprimée par la formule suivante :

$$Au^2Cl^3 + 3SO^2 + 3HO = 2Au + 3SO^3 + 3HCl.$$

L'acide arsénieux se comporte de la même façon, mais lentement à froid et rapidement à chaud. Le trichlorure d'antimoine réduit également le chlorure d'or et, lorsque ce dernier est en dissolution concentrée, l'or précipité affecte des formes dendritiques. On sait que Levol a utilisé cette réaction pour le dosage de l'antimoine.

Le protochlorure d'étain donne, dans une solution concentrée de chlorure d'or, un précipité brun de composition mal définie. Si, au lieu de protochlorure, on prend un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain, on obtient, comme nous l'avons déjà vu (p. 62), un précipité de pourpre de Cassius. Cette réaction est extrêmement sensible et permet de déceler, dans une liqueur, des traces de sel d'or; c'est ainsi que, d'après Lassaigne, on peut encore observer, par transparence, une coloration violette dans une solution renfermant $^1/_{320000}$ d'or.

Les sels ferreux réduisent immédiatement le chlorure d'or en solution neutre ou acide; la réaction peut être représentée par la formule suivante :

$$Au^2Cl^3 + 6(FeO,SO^3) = 2Au + Fe^2Cl^3 + 2(Fe^2O^3,3SO^3).$$

Cette réaction est fréquemment utilisée en chimie analytique pour le dosage de l'or; les conditions de sa production seront ultérieurement étudiées en détail. Lorsque la liqueur contient de faibles quantités de chlorure d'or, elle prend, sous l'action du sel ferreux, cette coloration bleue, par transparence et brune par réflexion, dont nous avons déjà parlé à propos des réducteurs d'origine organique. Cette coloration constitue l'un des caractères les plus sensibles de la présence des sels d'or, car elle se manifeste encore, d'après Lassaigne, dans une liqueur renfermant seulement $^1/_{640000}$ d'or.

D'après Bischoff, le sesquichlorure d'or, en faible quantité dans une solution alcoolique, peut rester dissous en présence des protosels de fer.

L'azotate d'oxydule de mercure donne, dans une solution neutre de chlorure d'or, un précipité d'oxyde sous-aureux, toujours mélangé d'une certaine quantité de calomel.

Le chlorure cuivreux réduit, en liqueur chlorhydrique, le chlorure d'or et donne de l'or métallique.

Les alcalis réagissent d'une façon spéciale sur les solutions de chlorure d'or. On a déjà vu que l'ammoniaque donne un précipité jaune pulvérulent d'or fulminant (p. 66). La potasse et la soude donnent un précipité d'oxyde d'or, soluble dans un excès de réactif. Toutefois, d'après Rivot, il ne se produit aucun précipité, si l'on opère en présence d'une quantité d'acide chlorhydrique libre suffisante; il se forme d'abord un chlorure double soluble, qu'un excès d'alcali décompose, avec formation d'aurate alcalin également soluble. D'après Krüss, la potasse et la soude absolument exemptes de matières organiques agissant sur une solution neutre de chlorure d'or ne donnent aucun précipité, même à l'ébullition; si elles renferment des matières organiques, elles précipitent partiellement l'or à l'état d'oxyde sous-aureux qui se redissout à froid dans un excès d'alcali. Si les matières organiques sont en proportion assez élevée, de l'or métallique est précipité en même temps que l'oxyde sous-aureux, quand on opère à froid; à l'ébullition, il ne se précipiterait que de l'or métallique.

La baryte provoque, à l'ébullition, un précipité partiel d'oxyde d'or.

La magnésie et l'oxyde de zinc donnent des précipités d'aurates insolubles.

Les carbonates alcalins réagissent, à chaud seulement, sur les solutions de chlorure d'or : une partie de l'or se précipite à l'état d'oxyde hydraté, l'autre partie reste en dissolution à l'état de chlorure double.

Le cyanure de potassium produit d'abord un précipité jaune qui se redissout ensuite très facilement dans un excès de réactif : le précipité ne se produit pas si la liqueur renferme beaucoup d'acide chlorhydrique libre.

L'iodure de potassium donne, dans une solution légèrement acide, un précipité jaune verdâtre de protoiodure d'or et de l'iode libre.

Tels sont les caractères principaux du chlorure d'or; on verra bientôt qu'à quelques exceptions près, ces caractères sont communs à tous les sels d'or.

On peut préparer le chlorure d'or anhydre par plusieurs procédés différents.

Debray l'a obtenu en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'or en lames minces, chauffé dans un tube de verre à une température voisine de 300°. Le chlorure d'or se volatilise et vient se déposer en longues aiguilles rougeâtres un peu au delà de la partie chauffée. Comme le chlorure d'or est décomposé par la chaleur à une température inférieure à 300°, il faut admettre, pour expliquer le résultat précédent, que la tension de dissociation du chlorure d'or, à la température où l'opération a été faite, est inférieure à la pression atmosphérique.

Récemment, Krüss a repris l'expérience de Debray, mais il n'est pas arrivé aux mêmes résultats. D'après le chimiste allemand, lorsqu'on chauffe de l'or fraîchement précipité et desséché à 180° dans un courant assez rapide de chlore pur et sec, il se forme, de 140 à 150°, des vapeurs rouge-brun de chlorure aurique qui vont se condenser dans la partie froide du tube sous forme d'une poussière orangée ; si l'on maintient la même température pendant un certain temps, la sublimation s'arrête et la masse tout entière est transformée en protochlorure rouge-brun, $AuCl$; si l'on continue à chauffer progressivement, le protochlorure d'or se décompose, vers 180°, malgré la présence d'un excès de chlore, et se transforme en chlorure sous-aureux jaune verdâtre, avec sublimation d'un peu de chlorure aurique ; vers 220°, on observe encore la formation de quelques vapeurs de chlorure aurique, tandis que le chlorure sous-aureux se décompose complètement en laissant un résidu d'or métallique ; enfin, vers 300°, on n'observe plus rien, l'or restant absolument inaltéré. Si l'on abaisse alors progressivement la température, on voit se reformer successivement le chlorure sous-aureux à 220° et le protochlorure à 180°. Krüss fait observer qu'on ne saurait obtenir une sublimation continue de chlorure aurique en maintenant le tube à une température constante quelconque, comprise entre 140 et 250°, et que, pour obtenir ce chlorure, il faut faire osciller la température de manière à profiter de la décomposition du protochlorure en chlorure sous-aureux.

D'après Lindet, on peut préparer le sesquichlorure d'or anhydre et cristallisé de la façon suivante : on attaque dans un matras, par un courant de chlore sec, de l'or en éponge en présence d'un chlorure acide, tel que le trichlorure d'arsenic, et en maintenant le tout à une température voisine du point d'ébullition du chlorure acide. L'or se dissout, et par refroidissement, les cristaux de chlorure anhydre se déposent ; on décante le chlorure acide et on sèche les cristaux à chaud dans un courant de chlore.

Avec le pentachlorure d'antimoine, il n'est pas nécessaire de faire passer un courant de chlore ; il suffit de chauffer l'or, en présence de ce chlorure, dans un

tube scellé et à une température voisine de 200° : il se produit alors du trichlorure d'antimoine et du chlorure d'or qui cristallise par refroidissement.

Thomsen a préparé le chlorure anhydre en traitant le protochlorure AuCl par une faible quantité d'eau; en chauffant légèrement, le protochlorure se décompose et l'on a, d'une part, une solution concentrée de sesquichlorure et, de l'autre, de l'or métallique qui se dépose. On décante dans une capsule la dissolution et on l'évapore à sec rapidement, en ayant soin de ne pas la porter à l'ébullition. Le résidu, séché à 150°, constitue le sesquichlorure anhydre.

Si l'on pousse l'évaporation jusqu'au moment seulement où il se forme une petite pellicule cristalline, on obtient le chlorure hydraté Au^2Cl^3+4HO dont nous avons déjà parlé.

On prépare ordinairement le chlorure aurique en attaquant l'or par de l'eau régale et évaporant la liqueur à sec, en maintenant la température un peu au-dessus de 100° afin d'éviter la formation d'un chlorhydrate de chlorure: on obtient ainsi une masse rouge-brun, déliquescente et plus ou moins mélangée de protochlorure d'or et d'acide chlorhydrique, suivant la température à laquelle on a poussé la dessiccation. En reprenant cette masse par l'eau, on décompose le protochlorure en or métallique et en sesquichlorure. En décantant alors la liqueur, on a une solution renfermant le chlorure aurique avec un peu d'acide chlorhydrique. Il est impossible d'expulser complètement cet acide par dessiccation, sans décomposer partiellement le sesquichlorure; aussi le chlorure d'or que l'on trouve dans le commerce a-t-il toujours une réaction acide. En le dissolvant dans l'éther, on le sépare entièrement de l'acide chlorhydrique et l'on obtient une dissolution jaune, connue et employée autrefois en médecine sous le nom d'*or potable*.

Il peut être utile dans certaines recherches chimiques, principalement dans celles qui sont relatives à la détermination du poids atomique de l'or, d'avoir à sa disposition une dissolution absolument neutre de sesquichlorure d'or. Pour l'obtenir, on peut opérer de la manière suivante : On prépare du protochlorure d'or par le procédé de Thomsen et, afin d'avoir un produit absolument exempt de chlore, on soumet ce protochlorure à un courant d'air froid desséché à l'acide sulfurique et à l'acide phosphorique, puis on le met pendant quelques jours dans une cloche en présence de la chaux sodée. On a ainsi un corps absolument exempt de chlore; en le traitant par l'eau chaude, il se décompose en or métallique et en sesquichlorure d'or qui passe en dissolution. Filtrant pour séparer l'or métallique, on a une liqueur rigoureusement neutre, tenant en dissolution le sesquichlorure d'or.

Nous avons vu que Lindet a contesté l'existence du protochlorure d'or; mais il importe peu, pour le résultat de la méthode que nous venons d'indiquer, que ce dernier corps soit réellement un composé défini ou un simple mélange de sous-chlorure et de sesquichlorure d'or; cette méthode, appliquée au produit qui prend naissance dans les conditions indiquées par Thomsen et par Krüss, conduira toujours à une dissolution neutre de sesquichlorure d'or.

B. *CHLORURES DOUBLES*

Le chlorure sous-aureux n'a donné jusqu'à présent que deux chlorures doubles, le chloraurite de potassium et le protochlorure double d'or et de phosphore, découvert récemment par Lindet.

Le chlorure aurique forme, au contraire, de nombreux sels doubles, en se combinant, soit avec les chlorures métalliques, soit avec les chlorures des métalloïdes. Dans ses combinaisons avec les chlorures métalliques, combinaisons qui ont reçu le nom de *chloraurates*, le chlorure aurique se comporte comme un véritable acide. Dans ses combinaisons avec les chlorures métalloïdiques, il remplit, au contraire, d'après les intéressantes recherches de Lindet, une fonction essentiellement basique.

a. CHLORURES SOUS-AUREUX DOUBLES.

Chloraurite de potassium, Au^2Cl,KCl. — Le chloraurite de potassium est un corps jaunâtre, qui se décompose sous l'action de l'eau en donnant de l'or métallique, du chloraurate et du chlorure de potassium. On le prépare en fondant le chloraurate de potassium ; une partie du chlore se dégage et il reste le chloraurite Au^2Cl,KCl.

Protochlorure double d'or et de phosphore, $Au^2Cl.PhCl^3$. — Le protochlorure double d'or et de phosphore se présente en grands prismes obliques ou en longues aiguilles incolores.

Il est stable dans l'air sec et résiste même lorsqu'on l'expose à la lumière.

Il se décompose sous l'influence de l'eau ou de l'air humide, en donnant de l'acide phosphoreux et, par suite, de l'or métallique.

Il se décompose également sous l'action de la chaleur, à une température supérieure à 100°, en donnant du protochlorure de phosphore et en laissant un résidu complexe qui n'a pas encore été analysé.

Il est soluble dans le protochlorure de phosphore, qui en dissout 1 % à 15° et 12 % à 120°.

Sous l'action du chlore, il se transforme en perchlorure double d'or et de phosphore.

Pour obtenir le protochlorure double à l'état de pureté, on traite, dans un tube scellé, un mélange de 1 gr. de protochlorure d'or fraîchement préparé et de 20 centimètres cubes de perchlorure de phosphore. On chauffe à 120° et on maintient cette température pendant une heure environ. Une partie du protochlorure d'or se dissout ainsi à l'état de protochlorure double et, si l'on incline le tube de façon à séparer la liqueur chaude du résidu non attaqué, cette liqueur laissera déposer par refroidissement, à l'autre extrémité du tube, des cristaux bien purs de protochlorure double. Ce protochlorure peut encore s'obtenir

en chauffant à 130°, dans un tube scellé, un mélange, en proportions convenables, d'or fraîchement précipité et de perchlorure de phosphore dissous dans le protochlorure. La réaction peut être exprimée par la formule suivante :

$$10Au^2 + 5PhCl^5 + 5PhCl^3 = 10(Au^2ClPhCl^3)$$

b. CHLORURES AURIQUES DOUBLES.

Chlorhydrate de chlorure d'or ou **acide chloraurique**, Au^2Cl^3, HCl. — On prépare ce corps en attaquant l'or en excès par une eau régale très chlorhydrique. On chauffe jusqu'à disparition complète de vapeurs nitreuses; par refroidissement, l'acide chloraurique se dépose en longs prismes quadrangulaires ou en octaèdres tronqués, déliquescents à l'air humide, mais moins solubles dans l'eau que le chlorure aurique; ils renferment 6 équivalents d'eau de cristallisation, d'après Weber et Schottlænder, et 8 équivalents d'après Thomsen.

Sous l'action de la chaleur, ces cristaux fondent, puis se décomposent, en donnant de l'acide chlorhydrique, du chlore et un mélange de chlorures aureux et aurique.

CHLORAURATES. — Ces sels ont été principalement étudiés par Johnston et Bonsdorff. Ils sont tous solubles dans l'eau et dans l'alcool, et l'on peut les représenter par la formule générale $Au^2Cl^3,MCl + nHO$.

Pour les préparer, on fait réagir un léger excès de chlorure métallique sur le chlorure aurique en dissolution chlorhydrique. On évapore la liqueur doucement à sec, puis on reprend le résidu par de l'eau pure. La dissolution, évaporée dans le vide, laisse déposer les cristaux de chlorure double; on les purifie en les redissolvant dans l'eau et les laissant se déposer de nouveau par évaporation de la liqueur dans le vide.

Le **Chloraurate d'ammonium** se présente en longues aiguilles jaune d'or, ou en prismes rectangulaires, surmontés d'un pointement, ou en tables rhomboïdales. Ces cristaux perdent toute leur eau à 100° et s'effleurissent rapidement à l'air.

Le **Chloraurate de potassium** se présente en prismes jaunes hexagonaux, renfermant 2 équivalents d'eau.

A 100°, il se déshydrate complètement; au-dessus de 100°, il se décompose en donnant du chlore et du chloraurite de potassium Au^2Cl,KCl.

Le **Chloraurate de sodium** se présente en tables ou en prismes rhomboïdaux d'un jaune orangé, renfermant 2 équivalents d'eau. Sous l'action de la chaleur, le sel fond et se déshydrate en perdant du chlore.

Le **Chloraurate de baryum** s'obtient en tables rhomboïdales jaunes, déliquescentes à l'air humide.

Le **Chloraurate de strontium** affecte la forme de prismes rhomboïdaux jaunes, inaltérables à l'air sec.

Le **Chloraurate de lithium** est un corps jaune orangé, très déliquescent, se présentant en petites aiguilles quadrangulaires qui deviennent opaques sous l'action de la chaleur et se déshydratent complètement à 100°.

Le **Chloraurate de calcium** se présente en longs prismes rhomboïdaux déliquescents à l'air humide et renfermant 7 équivalents d'eau.

Le **Chloraurate de magnésium** cristallise avec 12 équivalents d'eau, en prismes rhomboïdaux courts et jaune-citron. Sous l'action de la chaleur, il se déshydrate complétement.

Le **Chloraurate de manganèse** se présente en prismes rhomboïdaux jaunes et déliquescents à l'air humide.

Le **Chloraurate de nickel** affecte la forme de prismes courts d'un jaune verdâtre; il est isomorphe avec le chloraurate de magnésium.

Le **Chloraurate de cobalt** est un sel jaune foncé, cristallisant, d'après Bonsdorff, en longs prismes rhomboïdaux.

Le **Chloraurate de zinc** est un sel jaune isomorphe avec le sel de magnésie.

Le **Chloraurate de cadmium** se présente en aiguilles jaune-foncé, inaltérables à l'air sec.

Perchlorure double d'or et de phosphore, $Au^2Cl^3,PhCl^5$. — Le perchlorure double d'or et de phosphore se présente sous forme d'un précipité floconneux, composé de fines aiguilles microscopiques, d'une couleur jaune-citron.

Sous l'influence de la chaleur, il se dédouble, vers 120°, en perchlorure de phosphore et en sesquichlorure d'or.

Il est ramené à l'état de protochlorure double par l'or en présence du protochlorure de phosphore.

Il est insoluble dans le protochlorure de phosphore.

Pour le préparer, on chauffe vers 120°, dans un tube scellé, un mélange de 1 équivalent de protochlorure d'or et de 2 équivalents de perchlorure de phosphore dissous dans le protochlorure. Au bout de quelques heures, lorsque la réaction est terminée, on sépare le perchlorure double, en filtrant la liqueur

sur de la laine de verre déposée dans un entonnoir à brome. On lave le précipité avec du protochlorure de phosphore et on sèche.

On peut encore obtenir le perchlorure double d'or et de phosphore en attaquant, à 100° et dans un tube scellé, de l'or fraîchement précipité par un excès de perchlorure de phosphore en dissolution dans le protochlorure. La réaction peut s'exprimer par la formule :

$$2Au^2 + 5PhCl^5 = (Au^2Cl^3,PhCl^5)^2 + 3PhCl^3.$$

Lindet, à qui sont dues ces recherches intéressantes sur les chlorures doubles d'or et de phosphore, a montré également que le perchlorure double et le protochlorure double peuvent prendre simultanément naissance toutes les fois qu'on chauffe, à une température voisine de 120°, soit un mélange de trichlorure d'or et de protochlorure de phosphore, soit un mélange de protochlorure d'or et de perchlorure de phosphore. Les réactions sont exprimées par les formules suivantes :

$$(Au^2Cl^3)^2 + (PhCl^3)^2 = Au^2Cl.PhCl^3 + Au^2Cl^3.PhCl^5$$
$$(Au^2Cl)^2 + (PhCl^5)^2 = Au^2Cl.PhCl^3 + Au^2Cl^3.PhCl^5.$$

D'ailleurs, dans l'un et l'autre cas, en ajoutant soit de l'or réduit, soit du pentachlorure de phosphore, on peut faire passer entièrement le mélange des deux chlorures doubles soit à l'état de protochlorure, soit à l'état de perchlorure d'or et de phosphore.

Perchlorure double d'or et de soufre, Au^2Cl^3,S^2Cl^4. — Ce corps se présente sous forme de fines aiguilles jaunes très hygroscopiques.

C'est un composé très instable qui se décompose lentement, à la température ordinaire, en dégageant du chlore et qui se détruit rapidement, sous l'influence de l'eau, pour donner de l'or métallique et de l'acide sulfurique.

Pour le préparer, on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange de 2 à 3 grammes d'or et de 50 grammes de protochlorure de soufre S^2Cl que l'on chauffe à 130° dans un matras. L'or ne s'attaque que lorsque le protochlorure de soufre est saturé de chlore ; il se dissout alors, en donnant une liqueur rouge-foncé d'où, par refroidissement, le chlorure double se dépose. Pour le recueillir, on filtre rapidement sur de la laine de verre et on lave avec du sulfure de carbone anhydre (Lindet).

Perchlorure d'or et de sélénium, Au^2Cl^3,Se^2Cl^4. — Ce corps se présente en cristaux tabulaires d'un beau rouge orangé. Il se décompose, sous l'action de l'eau, en donnant du chlorure aurique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sélénieux. Il est beaucoup plus stable que le perchlorure d'or et de soufre et peut se conserver à la température ordinaire sans perte de chlore.

Pour le préparer, on fait passer vers 130° un courant de chlore sec sur de l'or en présence d'une quantité convenable de tétrachlorure de sélénium tenu

en dissolution dans un grand excès de trichlorure d'arsenic. L'attaque terminée, on laisse refroidir la liqueur ; les cristaux de chlorure double se déposent, on décante le chlorure d'arsenic et on sèche le produit dans le vide à 70° (Lindet).

VI. COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE BROME.

A. *BROMURES SIMPLES.*

Sous-bromure d'or ou **bromure sous-aureux**, Au^2Br. — Le sous-bromure d'or s'obtient en décomposant par la chaleur le sesquibromure d'or; il convient de ne pas dépasser, dans cette opération, la température de 140° et, par suite, il sera bon d'opérer sur un bain d'alliage métallique comme il a été déjà expliqué pour la préparation du chlorure sous-aureux. Le sous-bromure ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre amorphe, jaune verdâtre, onctueuse au toucher, insoluble dans l'eau et se dédoublant en or métallique et sesquibromure sous l'influence de l'acide bromhydrique.

Protobromure d'or ou **bromure aureux**, AuBr. — On obtient le bromure aureux en traitant l'or pulvérulent par du brome en excés. Il se produit alors une masse noire, se dédoublant à la température de 11° en sesquibromure et en sous-bromure. L'eau et l'éther provoquent le même dédoublement.

Sesquibromure d'or ou **bromure aurique**, Au^2Br^3. — Ce corps se présente, suivant le mode de préparation dont on fait usage, tantôt en fines aiguilles noirâtres, tantôt en cristaux écarlates. La solution de ces derniers est rouge écarlate, même lorsqu'elle ne renferme qu'une très faible proportion de sesquibromure d'or.

On le prépare en dissolvant de l'or dans une solution aqueuse de brome, puis évaporant lentement la liqueur Le sesquibromure reste sous forme d'une masse noirâtre soluble dans l'eau et cristallisable en cristaux éclatants. On le prépare aussi en attaquant à chaud le sesquichlorure d'or par l'acide bromhydrique ; il suffit de traiter ensuite le résidu par de l'éther pour lui enlever tout le sesquibromure qui s'est formé.

On peut encore l'obtenir, d'après Thomsen, en évaporant à basse température la solution de sesquibromure qu'on obtient en traitant par l'éther le protobromure AuBr; le sesquibromure reste sous forme d'une masse noirâtre composée de cristaux microscopiques et qui, desséchée sur la chaux sodée à 70°, se transforme en une poudre brune non déliquescente. D'aprés Lindet, on obtient le sesquibromure anhydre, sous forme d'aiguilles rouge-foncé, en attaquant, à 126° et en tube scellé, de l'or en éponge par un bromure acide tel que le tri-

bromure d'arsenic, en présence d'un grand excès de brome; le bromure aurique se dépose par refroidissement.

Le sesquibromure d'or est soluble dans l'eau, dans l'éther, etc., mais ses solutions sont moins stables que celles du chlorure aurique. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose, à 115°, en brome et en bromure sous-aureux Au^2Br. Ses réactions sont analogues à celles du sesquichlorure d'or ; il donne des sels doubles avec les autres bromures.

B. *BROMURES DOUBLES.*

Le bromure sous-aureux donne, avec le protobromure et le protochlorure de phosphore, des sels doubles qui ont été découverts par Lindet.

Le bromure aurique se combine avec les bromures métalliques pour donner des bromures doubles ou *bromaurautes*. Il se combine également, ainsi que l'a montré récemment Lindet, avec le protobromure et le perbromure de phosphore, en donnant des sels doubles analogues à ceux que nous avons déjà étudiés avec le chlorure aurique. Le perbromure aurique est donc, comme ce dernier, susceptible de remplir, dans ses combinaisons, tantôt une fonction basique, tantôt une fonction acide.

a. BROMURES SOUS-AUREUX DOUBLES.

Protobromure double d'or et de phosphore, $Au^2Br,PhBr^3$. — Ce corps cristallise en grands prismes obliques incolores, mais doués d'un certain reflet verdâtre, dû peut-être à quelques traces d'or réduit.

Il est stable à l'air sec, mais se décompose rapidement sous l'influence de l'eau ou de l'air humide en donnant de l'acide bromhydrique et de l'acide phosphoreux : ce dernier provoque la réduction immédiate de l'or.

Pour préparer ce bromure double, on chauffe en tubes scellés, vers 150° environ, un mélange de protobromure de phosphore $PhBr^3$ et de sous-bromure d'or Au^2Br.

Une partie du sous-bromure d'or se dissout ainsi et, en inclinant le tube de manière à séparer la liqueur chaude du résidu non attaqué, on obtient par refroidissement des cristaux bien purs de protobromure double. On brise le tube, on enlève par décantation le protobromure de phosphore et l'on sèche les cristaux obtenus, à 100° dans le vide.

Chlorobromure d'or et de phosphore, $Au^2Br,PhCl^3$. — Ce corps, dont l'existence a été démontrée récemment par Lindet, se présente sous la forme de beaux prismes obliques, très réfringents et généralement incolores, mais offrant quelquefois des reflets verdâtres.

Il est stable à l'air sec, mais s'altère rapidement à l'air humide.

Pour le préparer, on chauffe un mélange de protobromure d'or et de proto-

chlorure de phosphore, en présence d'une petite quantité de protobromure de phosphore. Le produit qu'on obtient ainsi renferme un peu de protobromure double d'or et de phosphore; en le reprenant par du protochlorure de phosphore, à 150°, afin de transformer le protobromure en chlorobromure, et en le faisant cristalliser de nouveau, on obtient le chlorobromure $Au^2BrPhCl^5$ absolument pur.

b. BROMURES AURIQUES DOUBLES.

Bromhydrate de bromure aurique ou **acide bromaurique**, $Au^2Br^3,HBr+5HO$. — On obtient, d'après Thomson, l'acide bromaurique en traitant l'or pulvérulent par du brome en excès et de l'acide bromhydrique concentré. Il se présente sous forme de longues aiguilles aplaties d'un rouge-vermillon, fusibles à 25° mais inaltérables à l'air.

Bromaurate de potassium. — Le bromaurate de potassium anhydre, Au^2Br^3,KBr, se présente en prismes rhomboïdaux ou hexagonaux, rouges par transmission et couleur de fer par réflexion. On l'obtient en faisant cristalliser, dans l'alcool absolu, un mélange de bromure d'or et de bromure de potassium.

On connaît un hydrate, $Au^2Br^3,KBr+5HO$, se présentant en prismes rhomboïdaux droits de 102° 30′, de même couleur que le sel anhydre, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, s'effleurissant à l'air sec et se déshydratant complètement lorsqu'on les chauffe à 60°.

Bromaurate de sodium. — C'est un sel analogue au précédent, mais moins efflorescent.

Bromaurate de baryum. — Ce sel se présente en prismes rouge-brun et inaltérables à l'air.

Bromaurate de magnésium. — C'est un corps déliquescent à l'air humide et se présentant en prismes rhomboïdaux brun-foncé.

Bromaurate de manganèse. — C'est un sel analogue au sel de magnésium.

Bromaurate de zinc. — Ce sel, très déliquescent, s'obtient, d'après Bonsdorff, en prismes d'un beau rouge foncé.

Perbromure double d'or et de phosphore, $Au^2Br^3,PhBr^5$. — Ce perbromure, récemment découvert par Lindet, se présente en gros cristaux rouges, stables à l'air sec, mais se décomposant rapidement à l'air humide.

Il est réduit, vers 180°, par le protobromure de phosphore, et donne du perbromure de phosphore et du protobromure double d'or et de phosphore.

On le prépare en faisant réagir, vers 130° et en tube scellé, le brome sur le protochlorure double bien sec.

Par refroidissement, les cristaux de perbromure se déposent. On enlève par décantation l'excès de brome, on lave au brome les cristaux obtenus et on les fait sécher dans le vide à 50°.

On peut encore obtenir le perbromure double en attaquant l'or en éponge par une dissolution de perbromure de phosphore dans le brome. On opère à 150° et en tube scellé, mais la réaction est limitée, par suite de l'action réductrice qu'exerce le brome sur le perbromure double d'or et de phosphore à mesure qu'il se forme.

VII. COMBINAISONS DE L'OR AVEC L'IODE.

A. *IODURES SIMPLES.*

Sous-iodure d'or ou **iodure sous-aureux**, Au^2I. — Le sous-iodure d'or est une poudre jaune-citron, qui se décompose lentement à la température ordinaire, rapidement à 60° et complètement à 120°.

On le prépare en faisant agir l'acide iodhydrique sur le sesquioxyde d'or, ou en traitant le sesquichlorure par l'iodure de potassium, sans excès : on lave le précipité à l'eau par décantation et l'on chauffe, pendant plusieurs jours, à une température de 35° pour chasser l'iode mis en liberté. On le prépare aussi en traitant le sous-chlorure d'or par l'iodure de potassium en excès, ou en attaquant de l'or très divisé par de l'acide iodhydrique bouillant avec un peu d'acide azotique ajouté goutte à goutte. D'après Gramp, on l'obtient encore en traitant le chlorure aurique par l'iode :

$$Au^2Cl^3 + 4I = Au^2I + 3ICl.$$

Ce corps est décomposé à l'ébullition par l'eau et par les acides sulfurique et azotique. Le chlore et le brome l'attaquent complètement, en le transformant respectivement en sesquichlorure et en sesquibromure. Le fer le décompose en présence de l'eau, en donnant de l'or métallique et de l'iodure ferreux. La potasse et beaucoup de matières organiques le réduisent. L'acide iodhydrique en excés et l'iodure de potassium le décomposent en partie et donnent une solution de sesquiiodure.

Sesquiiodure d'or ou **iodure aurique**, Au^2I^3. — Ce corps est très instable ; c'est un précipité vert que l'on obtient en traitant le sesquichlorure d'or par une solution d'iodure de potassium. Le précipité se redissout si l'on agite la dissolution en ajoutant un excès d'iodure de potassium ; mais il se reforme définitivement si l'on verse dans la liqueur du sesquichlorure d'or en excès. Si l'on veut le sécher, il se réduit en sous-iodure.

B. *IODURES DOUBLES*

On n'a pas, jusqu'à présent, pu préparer de sels doubles avec l'iodure sous-aureux ; l'iodure aurique se combine, au contraire, avec les iodures métalliques pour donner des iodures doubles ou iodaurates, mais on ne connaît pas encore de sels doubles d'iodure aurique et d'iodures métalloïdiques analogues à ceux que nous avons rencontrés dans l'étude des chlorures doubles et des bromures doubles.

Iodhydrate d'iodure aurique ou **acide iodaurique**. — L'existence de ce corps n'est pas absolument démontrée. Lorsqu'on traite l'or trés divisé par de l'acide iodhydrique saturé d'iode, il se forme une solution brune qui laisse déposer, à l'évaporation, de petits prismes noirs qui prennent une coloration pourpre à l'air en perdant de l'iode et que l'on considère comme l'iodhydrate d'iodure aurique.

Iodaurate de potassium, Au^2I^3,KI. — On l'obtient en cristaux noirs, brillants et opaques, par l'évaporation lente de la liqueur formée en traitant une dissolution aqueuse d'iodure de potassium par du chlorure aurique.

A 60°, ces cristaux se décomposent en perdant de l'iode. Ils sont solubles dans l'eau, mais en se décomposant partiellement.

Iodaurate de sodium. — Ce sel, très déliquescent, se présente en prismes quadrangulaires noirs et brillants.

Iodaurate d'ammonium. — C'est un corps déliquescent que l'on obtient, d'après Johnston, en prismes rectangulaires noirs et aplatis.

Ces deux derniers composés s'obtiennent par des réactions analogues à celles qui donnent naissance à l'*iodaurate de potassium*.

VIII. COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE CYANOGÈNE.

A. *CYANURES SIMPLES*

Cyanure sous-aureux ou **sous-cyanure d'or**, Au^2Cy. — Le cyanure sous-aureux se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Il n'a ni odeur, ni saveur. Il est inaltérable à l'air même sous l'action directe de la lumière solaire, pourvu qu'il soit bien sec.

La chaleur le dédouble en or métallique et en cyanogène qui se dégage.

Les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique et sulfhydrique sont sans action sur lui, mais l'eau régale le dissout avec facilité.

Il n'est pas attaqué à la température ordinaire par la potasse caustique; mais à l'ébullition, il y a précipitation d'or réduit et formation d'aurocyanure de potassium.

Sa dissolution dans le sulfhydrate d'ammoniaque laisse précipiter du sesquisulfure d'or, lorsqu'on la décompose par un acide.

Enfin, il se combine avec les cyanures des métaux alcalins et donne des sels doubles que nous étudierons un peu plus loin.

Pour préparer le cyanure sous-aureux, on décompose l'aurocyanure de potassium par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique et on évapore lentement la liqueur au bain-marie. Le résidu, lavé à l'eau dans l'obscurité, puis séché, donne le sous-cyanure d'or en grains jaunes et cristallins.

Cyanure aurique ou **sesquicyanure d'or**, Au^2Cy^3. — Le cyanure aurique forme de nombreux sels doubles avec les cyanures métalliques, mais on n'a pas encore réussi à le séparer de ses diverses combinaisons, bien qu'Himly prétende l'avoir obtenu en décomposant l'auricyanure de potassium par l'acide chlorhydrique. Le corps que l'on obtient ainsi dégage, en effet, de l'acide cyanhydrique sous l'action de la chaleur, dégagement qui ne saurait avoir lieu avec le cyanure aurique, Au^2Cy^3, mais qui s'explique si l'on admet, avec Gmelin, qu'il se forme du cyanhydrate de cyanure aurique. La réaction serait alors exprimée par la formule suivante :

$$Au^2Cy^3,KCy + HCl = KCl + Au^2Cy^3,HCy.$$

B. *CYANURES DOUBLES*

Le cyanure sous-aureux et le cyanure aurique se combinent avec les cyanures métalliques, pour donner des sels doubles que l'on peut représenter respectivement par les formules générales suivantes :

$$MCy,Au^2Cy + nHO$$
$$MCy,Au^2Cy^3 + nHO.$$

M. Lindbom a, de plus, montré que les sels doubles sous-aureux étaient généralement susceptibles de donner avec le chlore, le brome et l'iode, des dérivés répondant à l'une des formules suivantes :

$$MCy,Au^2CyCl^2 + nHO$$
$$MCy,Au^2CyBr^2 + nHO$$
$$MCy,Au^2CyI^2 + nHO.$$

On pourrait, théoriquement, considérer ces composés comme dérivant des sels auriques doubles, par la substitution de 2 équivalents de chlore, de brome ou d'iode à 2 équivalents de cyanogène; mais pratiquement cette substitution n'est pas toujours possible, les cyanures auriques doubles n'étant pas, en général, attaqués par le chlore, le brome ou l'iode, ainsi que l'ont constaté Rammelsberg et Lindbom.

a. CYANURES SOUS-AUREUX DOUBLES

Cyanure auroso-ammonique ou **Aurocyanure d'ammonium**, AzH^4Cy,Au^2Cy. — Ce sel se présente en cristaux incolores anhydres, très solubles dans l'eau et l'alcool et solubles dans l'éther.

Il a une saveur métallique très prononcée. Il se décompose partiellement à 100°, et complètement entre 200 et 250°.

Pour le préparer, on fait réagir une dissolution concentrée de sulfate d'ammonium sur l'aurocyanure de potassium ; on précipite le sulfate de potasse formé, ainsi que l'excès de sulfate d'ammonium, en ajoutant une grande quantité d'alcool ; on filtre et l'on obtient l'aurocyanure d'ammonium par évaporation.

Cyanure auroso-potassique ou **Aurocyanure de potassium**, KCy,Au^2Cy. — Le cyanure auroso-potassique se présente en écailles nacrées ou en octaèdres rhomboïdaux absolument incolores.

Il a une saveur salée légèrement métallique.

Il est inaltérable à l'air et se dissout entièrement dans 7 parties d'eau froide ou dans la moitié de son poids d'eau bouillante. Il est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Sous l'action de la chaleur, il se décompose en donnant du cyanogène, de l'or métallique et du cyanure de potassium.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique étendus l'attaquent, et de l'acide cyanhydrique se dégage en même temps qu'il se précipite du cyanure aureux.

Les sels ferreux sont sans action sur les solutions du cyanure auroso-potassique. L'acide oxalique, l'acide sulfureux et le chlorure mercurique donnent, au contraire, dans ces mêmes solutions, mais à chaud seulement, un précipité de protocyanure d'or (Lindbom).

Le cyanure auroso-potassique se prépare facilement, en dissolvant de l'or fulminant fraîchement précipité et bien lavé dans du cyanure de potassium. La liqueur laisse déposer le cyanure double par refroidissement ou par concentration, si elle est trop étendue.

On peut encore l'obtenir, d'après Elsner, en chauffant l'or finement divisé avec une solution de cyanure de potassium ; la formule suivante rend compte de cette réaction :

$$2KCy + Au + O + HO = KCy,AuCy + KO,HO.$$

Le cyanure auroso-potassique est principalement utilisé dans la dorure galvanique.

Cyanure auroso-potassique chloré, $KCy,Au^2CyCl^2 + 2HO$. — Ce sel, très soluble dans l'eau, se présente en aiguilles incolores, perdant leur eau de cristallisation dans le vide et se décomposant à 160°.

On l'obtient par l'action directe du chlore sur l'aurocyanure de potassium et, mieux encore, par l'action de ce gaz sur la combinaison iodée ou bromée de l'aurocyanure.

Cyanure auroso-potassique bromé, $KCy,Au^2CyBr^2 + 6HO$. — Ce corps se présente en aiguilles minces et jaunes qui perdent leur eau de cristallisation dans le vide et ne commencent à se décomposer que vers 150°.

On le prépare en faisant réagir le brome sur l'aurocyanure de potassium; la liqueur, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse déposer le cyanure double bromé.

Cyanure auroso-potassique iodé, $KCyAu^2CyI^2 + 2HO$. — Ce sel cristallise en aiguilles minces, d'une couleur brun foncé, solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool et se décomposant déjà vers 90°.

On l'obtient par l'union directe de l'iode avec l'aurocyanure de potassium ou encore (Lindbom) en dissolvant l'iode dans une solution chaude d'auricyanure de potassium.

Cyanure auroso-sodique ou **Aurocyanure de sodium**, $NaCy,Au^2Cy$. — Ce corps, d'après Lindbom, se présente en petites écailles anhydres, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool et commençant à se décomposer vers 200°.

On le prépare, par double décomposition, en faisant réagir le sulfate de sodium sur le cyanure auroso-barytique.

Il se combine avec le brome, pour donner un **cyanure auroso-sodique bromé**, $NaCy,Au^2CyBr^2 + 4HO$, très soluble dans l'eau et perdant son eau de cristallisation à 100°.

Il se combine également avec l'iode pour donner un corps cristallisé en écailles brunes, qui perd la plus grande partie de son iode par dessiccation (Lindbom).

Cyanure auroso-barytique ou **Aurocyanure de baryum**, $BaCy,Au^2Cy + 2HO$. — Ce sel se présente en écailles blanches et brillantes, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool et se déshydratant complétement vers 100°.

On le prépare par l'action de l'acide cyanhydrique sur un mélange de cyanure d'or et de carbonate de baryum, chauffé à une température voisine de 70°.

Cyanure auroso-barytique chloré, $BaCy,Au^2CyCl^2 + 8HO$. — On obtient ce sel par l'action du chlore sur l'aurocyanure de baryum. Il se pré-

sente en prismes allongés, très solubles et perdant, dans le vide, la moitié de leur eau. (Lindbom.)

Cyanure auroso-barytique bromé, $BaCy,Au^2CyBr^2 + 10HO$. — Ce sel se présente en aiguilles allongées, très solubles dans l'eau et dans l'alcool et perdant, dans le vide et à 100°, les deux tiers environ de leur eau de cristallisation (Lindbom). Il s'obtient par l'action du brome sur l'auro-cyanure de baryum.

Cyanure auroso-barytique iodé, $BaCy,Au^2CyI^2 + 10HO$. — Ce sel s'obtient en écailles brunes et brillantes par l'action de l'iode sur l'aurocyanure de baryum. Il est peu stable et se décompose déjà à la température ordinaire en donnant de l'iode. Chauffé à 70°, il perd la presque totalité de l'iode et de l'eau de cristallisation.

Cyanure auroso-strontique ou **Aurocyanure de strontium**, $SrCy,Au^2Cy + 3HO$. — Ce corps se présente, d'après Lindbom, en masses mamelonnées, composées de cristaux mal définis. Sa préparation est analogue à celle de l'aurocyanure barytique.

Cyanure auroso-strontique chloré, $SrCy,Au^2CyCl^2 + 8HO$. — Ce sel se forme par l'action du chlore sur l'aurocyanure de strontium et se présente en prismes blancs et aplatis.

Cyanure auroso-strontique bromé, $SrCyAu^2CyBr^2 + nHO$. — Ce corps se présente en aiguilles jaunes, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il fond au-dessous de 100° et se décompose un peu au-dessus de cette température.

Cyanure auroso-strontique iodé, $SrCy,Au^2CyI^2 + 10HO$. — Ce sel se présente en écailles noirâtres, douées d'un éclat métallique et trés peu solubles dans l'eau.

Cyanure auroso-calcique ou **Aurocyanure de calcium**, $CaCy,Au^2Cy + 3HO$. — Ce sel, préparé comme l'aurocyanure de baryum, forme des croûtes cristallines, trés solubles dans l'eau; il perd à 100° la totalité de son eau de cristallisation.

Cyanure auroso-calcique bromé, $CaCy,Au^2CyBr^2 + 10HO$. — Ce corps, obtenu par l'action du brome sur l'aurocyanure de baryum, se présente en aiguilles jaunes très solubles (Lindbom).

Cyanure auroso-calcique iodé, $CaCy,Au^2CyI^2 + 10HO$. — Ce sel s'obtient en écailles brunes ou noirâtres, douées d'un éclat métallique, par l'action de l'iode sur l'aurocyanure de calcium.

Cyanure auroso-cadmique ou **Aurocyanure de cadmium**,

$CdCy,Au^2Cy$. — Ce sel, obtenu par double décomposition en faisant réagir le sulfate de cadmium sur l'aurocyanure de potassium, se présente en petites écailles blanches, solubles dans l'eau bouillante.

Cyanure auroso-cadmique bromé, $CdCyAu^2CyBr^2 + 6HO$. — Ce corps se présente en aiguilles d'un brun jaunâtre, très solubles dans l'eau et obtenues par l'action du brome sur l'aurocyanure de cadmium.

Cyanure auroso-zincique ou **Aurocyanure de zinc**, $ZnCy,Au^2Cy$. — Ce sel, obtenu par double décomposition en faisant agir le sulfate de zinc sur l'aurocyanure de potassium, se présente en petites paillettes hexagonales commençant à se décomposer vers 250°.

Cyanure auroso-zincique chloré, $ZnCy,Au^2CyCl^2 + 7HO$. — Ce corps cristallise en prismes blancs trés solubles dans l'eau et s'obtient par l'action du chlore sur le dérivé bromé de l'aurocyanure de zinc.

Cyanure auroso-zincique bromé, $ZnCy,Au^2CyBr^2 + 8HO$. — Ce sel se présente en lamelles allongées jaunes, très solubles dans l'eau, perdant 7 équivalents d'eau à 100° et se déshydratant complètement à 120°.

Cyanure auroso-cobaltique ou **Aurocyanure de cobalt**. — Ce sel affecte la forme de petits cristaux d'un jaune rougeâtre; il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool.

Il perd la presque totalité de son eau de cristallisation, soit dans le vide, soit à 100°; il se déshydrate complètement à 150° et se décompose à 310°:

On le prépare en faisant réagir, l'une sur l'autre, des dissolutions d'aurocyanure de potassium et d'azotate de cobalt; la liqueur laisse déposer, par évaporation spontanée, les cristaux d'aurocyanure de cobalt.

Cyanure auroso-cobaltique bromé, $CoCy,Au^2CyBr^2 + 9HO$. — Ce corps s'obtient par l'action du brome sur l'aurocyanure de cobalt et se présente sous forme de prismes aplatis d'un brun jaunâtre, peu solubles dans l'eau et plus solubles dans l'alcool.

Il se déshydrate à 100° et commence à se décomposer vers 120°.

Cyanure auroso-cobaltique iodé, $CoCy,Au^2CyI^2 + 10HO$. — Ce sel, assez instable, se présente en prismes d'un brun noirâtre et perd déjà de l'iode par dessiccation dans le vide.

b. CYANURES AURIQUES DOUBLES.

Cyanhydrate de cyanure aurique ou **Acide auricyanhydrique**, Cy,Au^2Cy^3. — L'acide auricyanhydrique se présente en tables ou lames incolores, renfermant 12,26 pour 100 d'eau. Il est soluble, en toute proportion, dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther.

Il fond à 50° dans son eau de cristallisation, mais, à une température plus élevée, il se décompose en donnant d'abord de l'acide cyanhydrique, puis du cyanogène et un résidu d'or métallique renfermant plus ou moins de paracyanogène.

Pour le préparer, on se sert du précipité obtenu en versant de l'azotate d'argent dans une dissolution d'auricyanure de potassium. On lave avec soin ce précipité, après l'avoir recueilli sur le filtre, puis on le met en digestion dans de l'eau et on le décompose par l'acide chlorhydrique en quantité assez faible pour qu'il n'en reste point à l'état libre dans la liqueur après la décomposition. On filtre alors la liqueur et on l'évapore à sec dans le vide, en présence de l'acide sulfurique.

Lindbom a obtenu l'acide auricyanhydrique en dissolution, en décomposant l'aurocyanure de baryum par l'acide sulfurique. Mais ces dissolutions sont instables et laissent dégager de l'acide cyanhydrique, aussitôt qu'on veut les concentrer.

Cyanure aurico-ammonique ou **Auricyanure d'ammonium**, AzH^4Cy,Au^2Cy^3+2HO. — Ce sel cristallise en tables incolores, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther.

Sous l'action de la chaleur, il devient blanc-laiteux et se décompose, au delà de 100°, en dégageant du cyanure d'ammonium.

On le prépare en dissolvant, jusqu'à saturation, de l'hydrate aurique dans une solution de cyanhydrate d'ammoniaque, puis filtrant et évaporant la liqueur ainsi obtenue. Cette liqueur se recouvre d'une petite pellicule jaune et laisse déposer une masse cristalline qui, reprise par l'eau, donne, par évaporation spontanée, l'auricyanure d'ammonium.

Cyanure aurico-potassique ou **Auricyanure de potassium**, KCy,Au^2Cy^3+3HO. — Ce sel se présente sous forme de grands cristaux tabulaires incolores, très solubles dans l'eau chaude et l'alcool, mais moins solubles dans l'eau froide.

Ces cristaux perdent, à l'air sec, 2 équivalents d'eau, mais ne se déshydratent pas complètement avant 200°. Ils commencent à se décomposer vers 280°, entrent en fusion au rouge sombre, mais ne peuvent être décomposés complètement, même sous l'action d'une température fort élevée.

Le chlore et le brome sont sans action sur l'auricyanure de potassium ; mais l'iode, ainsi que nous l'avons déjà vu, se dissout dans une solution chaude de ce corps, en déplaçant 2 équivalents de cyanogène et en donnant naissance au composé KCy,Au^2CyI^2. D'après Lindbom, pour préparer l'auricyanure de potassium, il faut faire réagir du cyanure de potassium sur une solution parfaitement neutre de sesquichlorure d'or. Si la solution de perchlorure était acide, il se formerait de l'aurocyanure de potassium et de l'or fulminant avec dégagement d'un gaz que Lindbom suppose être de l'acide carbonique.

§ 3. CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'OR.

Les caractéres auxquels on peut reconnaître les combinaisons de l'or sont, en général, ceux que nous avons indiqués pour le sesquichlorure d'or ; toutefois, nous avons vu que le cyanure auroso-potassique et les hyposulfites doubles présentent des propriétés différentes de celles des autres combinaisons de l'or, notamment en ce qui concerne l'action des réducteurs. Nous rappellerons brièvement ici les réactions principales provoquées par les agents chimiques dans une solution acide ou neutre de chlorure d'or, en renvoyant, pour leur étude détaillée, à l'article spécial qui leur est consacré.

L'*hydrogène sulfuré* donne un précipité de sulfure d'or soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les *acides sulfureux*, *phosphoreux*, *hypophosphoreux*, les *hypophosphites*, l'*acide azoteux* et les *azotites* donnent un précipité immédiat d'or métallique. Un mélange de *protochlorure* et de *bichlorure d'étain* donne un précipité de pourpre de Cassius. Cette réaction, extrêmement sensible, permet de déceler, dans une liqueur, la présence de $^1/_{320000}$ d'or.

Les *sels ferreux* provoquent la précipitation immédiate de l'or métallique. Ils donnent, dans une liqueur ne tenant que de faibles traces d'or, une coloration bleue par transparence et brune par réflexion. Cette coloration se manifeste encore dans une liqueur ne renfermant que $^1/_{640000}$ d'or.

L'*azotate d'oxydule de mercure* donne, dans une liqueur neutre, un précipité de sous-oxyde d'or toujours mélangé d'une légère proportion de sels basiques mercureux, même si l'on prend la précaution, recommandée par Figuier, d'opérer en présence d'une petite quantité d'acide azotique.

Le *chlorure cuivreux* donne, en liqueur acide, un précipité d'or métallique.

L'*ammoniaque* donne un précipité jaune d'or fulminant.

La *potasse* et la *soude* donnent un précipité d'oxyde d'or soluble dans un excès de réactif; ce précipité ne se produit pas dans une liqueur franchement chlorhydrique.

Le *cyanure de potassium* provoque un précipité jaune, se dissolvant dans un excés de réactif; ce précipité ne se produit pas en présence d'un excès d'acide chlorhydrique.

L'*iodure de potassium* donne un précipité jaune verdâtre de protoiodure d'or.

Toutes les *matières organiques*, en présence de la potasse ou de la soude, provoquent, à l'ébullition, la précipitation de l'or métallique.

L'*acide oxalique* et les *oxalates alcalins* précipitent immédiatement l'or métallique.

Le *tannin* et l'*acide gallique* donnent également un précipité d'or métallique

Telles sont les réactions les plus caractéristiques des dissolutions de chlorure d'or et que nous avons cru devoir rappeler. Elles s'appliquent, en général, nous le répétons encore, à tous les sels d'or; nous signalerons cependant, et pour éviter toute confusion, les exceptions suivantes :

L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les dissolutions neutres d'aurosulfite de sodium.

Les *sels ferreux* ne réduisent, ni le cyanure auroso-potassique, ni les hyposulfites d'or.

L'*acide oxalique* est également sans action sur ces deux sels.

CHAPITRE IV

ALLIAGES

Alliages d'or et de manganèse. — L'or et le manganèse se combinent en diverses proportions pour donner des alliages qui ont été principalement étudiés par Dumas.

L'alliage formé de 33 parties d'or pour 67 parties de manganèse est gris-clair, dur, peu ductile, et possède une cassure grenue.

L'alliage formé de 10 parties d'or et de 90 parties de manganèse est gris-pâle, tout à fait ductile, avec une texture finement grenue.

L'alliage formé de 88 parties d'or et de 12 parties de manganèse est d'un gris jaunâtre pâle et possède un éclat analogue à celui de l'acier poli. Il est très dur, quoique pourvu cependant d'une certaine ductilité ; il est plus difficilement fusible que l'or et sa cassure présente un aspect spongieux. Il est inaltérable à l'air (Guettier).

En résumé, le manganèse paraît augmenter la dureté de l'or, et la ductilité des alliages qu'il forme avec le métal précieux semble être en raison inverse de la proportion de ce métal.

Alliages d'or et de fer. — L'or et le fer se combinent aisément et en toutes proportions pour donner des alliages durs, tenaces et susceptibles d'être travaillés au marteau, tant que la proportion de fer ne dépasse pas 80 %. Tous ces alliages se forment avec dilatation et durcissent par la trempe. Ceux qui renferment de 8 à 10 % de fer sont jaune-pâle, très ductiles, et peuvent prendre un beau poli.

L'alliage renfermant de 15 à 20 % de fer est connu et employé en bijouterie sous le nom d'*or gris ;* il est gris jaunâtre et très dur, mais il se travaille aisément.

L'alliage à 25 % de fer est également employé par les bijoutiers, qui le désignent sous le nom d'*or bleu*. Les alliages qui renferment de 75 à 80 % de fer sont blanc d'argent, extrêmement durs, et agissent sur l'aiguille aimantée.

L'eau régale attaque tous les alliages d'or et de fer, en dissolvant les deux métaux (Rivot).

Les acides azotique et chlorhydrique, employés séparément, les attaquent aussi, mais plus difficilement, en dissolvant le fer. Cette dissolution ne s'effectue

qu'avec lenteur et n'est jamais complète, si la proportion de fer dans l'alliage est peu élevée.

L'acide sulfurique un peu étendu attaque vers 100°, d'après Rivot, les alliages réduits en limaille et dissout entièrement le fer.

Alliages d'or et de zinc. — Les alliages d'or et de zinc se forment tous avec contraction. Ils sont durs, cassants et susceptibles de prendre un beau poli. Leur couleur varie avec la proportion de zinc contenu. L'alliage formé de 1 partie de zinc pour 11 parties d'or est jaune verdâtre ; l'alliage à 50 % de zinc est blanc, celui qui renferme 2 parties de zinc pour 1 partie d'or est plus blanc que le zinc et possède une texture finement grenue.

Tous ces alliages, fortement calcinés, perdent la totalité de leur zinc, qui se volatilise en entraînant toujours un peu d'or (Rivot).

Les acides se comportent à leur égard comme avec les alliages d'or et de fer (Rivot).

Alliage d'or et de nickel. — Le nickel, d'après Lampadius, se combine avec l'or pour donner un alliage blanc jaunâtre, dur, très ductile, magnétique et susceptible de prendre le poli.

Alliage d'or et de cobalt. — On connaît un alliage d'or et de cobalt, composé de 18 parties d'or et de 1 partie de cobalt ; il est jaune foncé et très cassant. D'après Hatchett, il suffit de $\frac{1}{65}$ de cobalt pour rendre l'or fragile.

Alliages d'or et d'étain. — Les alliages d'or et d'étain se forment tous avec contraction. Ils sont durs, cassants et très fusibles; d'après Rivot, il suffit de 1 à 2 % d'étain pour rendre l'or très aigre.

Leur couleur varie du gris jaunâtre au gris presque blanc ; l'alliage qui répond à la formule Au^2Sn^5 a la couleur de l'étain, mais prend facilement une teinte bronzée par suite d'une oxydation superficielle.

Les alliages renfermant une proportion d'étain supérieure à celle qui répond à la formule Au^2Sn^4 ont une grande tendance à cristalliser ; ainsi l'alliage Au^2Sn^5, d'après Matthiesen et de Bosc, s'obtient en cristaux volumineux, appartenant au système du prisme droit à base carrée.

Les alliages d'or et d'étain, d'après Rivot, ne sont attaqués facilement que par l'eau régale.

Alliages d'or et d'antimoine. — L'antimoine a une grande affinité pour l'or et se combine aisément avec lui pour donner des alliages blancs, facilement fusibles et très cassants; il suffit de $\frac{1}{2000}$ d'antimoine, suivant Hatchett, pour altérer complètement la malléabilité du métal précieux.

Tous ces alliages se forment avec contraction. Leur fusion à l'air est toujours accompagnée de l'oxydation de l'antimoine. Ils ne sont facilement attaqués que par l'eau régale (Rivot). Finement pulvérisés et triturés avec du mercure, ils se décomposent lentement en donnant de l'amalgame d'or et de l'antimoine métallique (Cosmo Newberry).

Alliages d'or et de plomb. — Le plomb se combine très facilement à l'or et forme, avec ce métal, des alliages gris jaunâtre ou jaune pâle, très fusibles et cassants. Il suffit de $\frac{1}{2000}$ de plomb pour ôter à l'or toute malléabilité.

Ces alliages restent fréquemment fondus bien au-dessous de leur point de fusion. Ce phénomène de surfusion s'observe particulièrement avec un alliage composé de 250 d'or, 25 de cuivre, 625 d'argent et d'une petite quantité de plomb. Le contact d'une tige d'or provoque la solidification de l'alliage surfondu, en même temps que la température s'élève au rouge blanc. La présence du platine, du palladium, de l'osmiure d'iridium, souvent contenus dans l'or, empêche le phénomène de se produire.

Les alliages d'or et de plomb se forment tous avec expansion. Quand on les passe à la coupelle, le plomb est oxydé en totalité et la litharge, ainsi formée, pénètre dans la coupelle en n'entraînant qu'une faible quantité d'or.

L'eau régale attaque facilement les alliages d'or et de plomb et dissout les deux métaux. L'acide azotique les attaque également, mais ne sépare complètement le plomb de l'or que lorsqu'on le fait agir sur un alliage finement pulvérisé.

Alliages d'or et de bismuth. — Le bismuth se combine avec l'or pour donner des alliages gris ou jaune verdâtre, cassants et très fusibles.

L'alliage composé de 11 parties d'or et de 1 partie de bismuth est, d'après Hatchett, jaune verdâtre et grenu dans la cassure Suivant le même chimiste, il suffit de $\frac{1}{2000}$ de bismuth pour altérer la malléabilité de l'or.

Récemment, M. Richard Pearce a constaté que, dans la fusion des cuivres auro-bismuthifères que l'on traite aux usines d'Argo, près de Denver (Colorado), il se forme fréquemment un alliage d'or et de bismuth, renfermant 69,94 % d'or, 29,45 % de bismuth et 0,63 % d'argent, ce qui correspond sensiblement à la formule Au^3Bi, en faisant abstraction de l'argent.

Cet alliage présente une coloration grise ; il est très fusible et s'oxyde rapidement à l'air, sous l'influence de la chaleur, en prenant une teinte verdâtre.

On rencontre, dans la nature, un alliage d'or et de bismuth, la *maldonite*, de couleur blanc-rosé et répondant à la formule Au^4Bi.

Alliages d'or et de cuivre. — Le cuivre se combine aisément et en toutes proportions avec l'or. Il augmente la dureté du métal précieux, diminue sa malléabilité, le rend plus fusible et lui communique une teinte rougeâtre.

L'alliage le plus dur est celui qui contient 12 % de cuivre (Rivot). Les alliages d'or et de cuivre se forment tous avec dilatation. C'est à leur dureté et à leur fusibilité, plus grandes que celles de l'or, qu'ils doivent d'être employés dans la fabrication des monnaies et des bijoux d'or.

Les monnaies d'or en France sont au titre de 900 millièmes, avec une tolérance de 1 millième en plus ou en moins.

Les bijoux d'or ont 3 titres légaux : le 1er titre qui est de 920 millièmes, le 2me titre qui est de 840 millièmes, le 3me titre qui est de 750 millièmes ; la loi accorde sur ces titres une tolérance de 3 millièmes. Récemment (15 février

1884), un 4[me] titre de 583 millièmes a été créé pour les boîtes de montres d'or destinées à l'exportation.

L'alliage désigné en bijouterie sous le nom d'*or rouge* est formé de 750 parties d'or et de 250 parties de cuivre rosette.

Levol, qui a particulièrement étudié les alliages d'or et de cuivre, a trouvé que ces métaux pouvaient former une série de combinaisons, répondant respectivement aux formules : Au^4Cu, Au^3Cu, Au^2Cu, $AuCu$, $AuCu^5$, $AuCu^{10}$. L'alliage des monnaies d'or est représenté sensiblement par la formule Au^5Cu et l'alliage des bijoux, au titre de 750 millièmes, par la formule $AuCu$.

Pearce a récemment obtenu un alliage d'or et de cuivre, cristallisé en petits octaèdres et renfermant 61,52 % d'or et 38,48 % de cuivre. En traitant cet alliage par l'acide azotique concentré et bouillant, une partie du cuivre se dissout et on arrive à un alliage de composition constante, formé de 93,49 % d'or et 6,51 % de cuivre.

Les alliages d'or et de cuivre se ternissent fréquemment à l'air, par suite de l'oxydation du cuivre ; on leur rend facilement leur éclat en les plongeant dans une dissolution acide ou ammoniacale.

On leur fait fréquemment subir, en bijouterie, une autre opération qu'on appelle la *mise en couleur*, et qui consiste à détruire superficiellement le cuivre en plongeant l'alliage dans un liquide dissolvant. L'or reste seul en relief et communique à l'alliage sa belle couleur jaune mat. Le dissolvant employé est généralement une dissolution aqueuse d'un mélange composé de : 2 parties d'azotate de potasse, 1 partie d'alun et 1 partie de sel marin.

Les alliages d'or et de cuivre ne sont pas sensiblement attaqués par l'acide chlorhydrique. L'acide azotique les attaque, mais ne dissout la totalité du cuivre que lorsque celui-ci n'est pas en trop faible proportion dans l'alliage. Si la dissolution du cuivre est complète, il y a toujours, en même temps, un peu d'or dissous (Rivot). L'eau régale attaque tous les alliages d'or et de cuivre en dissolvant les deux métaux.

Alliages d'or et de mercure ou amalgames d'or. — Le mercure se combine très facilement à l'or pour donner des amalgames liquides, pâteux ou solides, suivant la proportion d'or contenu et sa pureté, de telle sorte que les amalgames théoriques que forme l'or chimiquement pur, et que nous allons étudier ici, diffèrent sensiblement des amalgames industriels que nous examinerons plus tard,

L'amalgame formé de 10 parties de mercure pour 1 partie d'or est liquide ; celui qui renferme 7 parties de mercure pour 1 partie d'or est pâteux, et celui qu'on obtient en alliant 6 parties de mercure à 1 partie d'or cristallise en prismes à 4 pans d'un blanc jaunâtre facilement fusibles.

On obtient encore un amalgame solide en dissolvant de l'or précipité dans du mercure chauffé à 120°. En laissant refroidir, des lamelles cristallines blanches, dures et nacrées se séparent à la surface ; leur composition peut être représentée par la formule $AuHg^4$ et leur densité est de 15,412 (Croolkewit).

Les amalgames d'or, chauffés à la température d'ébullition du soufre, présentent, d'après de Souza et Merz, une composition constante répondant à la

formule Au^2Hg. Les amalgames liquides, filtrés par compression à travers une peau de chamois, laissent passer du mercure qui contient des proportions d'or variables avec la température, mais nullement avec l'énergie de la compression, ainsi que l'ont montré les expériences de Kasantzeff; à 0°, la proportion d'or contenu est de 0,11 %; à 20°, elle est de 0,126 %; à 100°, elle est de 0,150 %. L'amalgame qu'on isole dans l'intérieur de la peau de chamois est blanc, solide et approximativement formé de 2 parties d'or pour 1 partie de mercure. On connaît également, dans la nature, un alliage d'or et de mercure, l'*auramalgame*, renfermant 40 à 60 % de mercure, 31 à 41 % d'or et 5 % d'argent.

Tous les amalgames d'or, chauffés progressivement jusqu'au rouge vif, laissent distiller la totalité de leur mercure ; les vapeurs mercurielles n'entraînent pas une quantité d'or appréciable, si l'on a soin de ne pas conduire trop rapidement la distillation.

Alliages d'or et d'argent. — L'or et l'argent se combinent en toutes proportions pour donner des alliages plus durs, plus élastiques et plus fusibles que l'or.

L'alliage le plus dur est celui qui est formé de 2 parties d'or pour 1 partie d'argent; l'alliage formé de 3 parties d'or et de 1 partie d'argent fond à 1,120°.

Les alliages très argentifères éprouvent une liquation partielle lorsqu'on les maintient longtemps en fusion tranquille; de l'argent faiblement aurifère se rassemble à la surface, tandis que, vers le fond, on trouve un alliage composé de 1 partie d'or et de 5 parties d'argent.

Levol a montré que l'or et l'argent étaient susceptibles de former une série de combinaisons bien définies, d'alliages parfaitement homogènes, répondant respectivement aux formules : Au^2Ag, $AuAg$, $AuAg^2$, $AuAg^{10}$. Le premier de ces alliages, Au^2Ag, est jaune verdâtre et renferme 64,51 % d'or et 35,49 d'argent; le second, $AuAg$, est blanc à peine jaunâtre et renferme 48 % d'or et 52 % d'argent; le troisième, $AuAg^2$, est blanc d'argent, avec 31,25 % d'or et 68,75 d'argent; le dernier est employé en orfèvrerie sous le nom de *doré* ou *d'argent tenant or*, et renferme 8,4 % d'or et 91,6 % d'argent.

Pearce a récemment obtenu les alliages Au^8Ag, Au^6Ag, Au^2Ag, cristallisés en octaèdres parfaitement réguliers. Il les a préparés, par liquations successives, en fondant avec du bismuth, de l'or et de l'argent mélangés dans le rapport de 2 équivalents d'or pour 1 équivalent d'argent.

On emploie, en orfèvrerie, des alliages d'or et d'argent, ainsi que des alliages triples d'or, d'argent et cuivre. Nous donnons ici le tableau de ces alliages avec leurs noms et leurs compositions respectives.

ALLIAGES	COMPOSITION EN MILLIÈMES		
	OR	ARGENT	CUIVRE ROSETTE
Or vert	750	250	
Or feuille morte	700	300	
Or vert d'eau	600	400	
Or rose	750	200	50
Or anglais — jaune	750	125	125
Or anglais — blanc	750	150	100
Or anglais — plus blanc	750	170	80
Or anglais — très blanc	750	190	60

On se sert encore en bijouterie, comme soudures, d'une série d'alliages dont nous donnons la composition dans le tableau suivant :

SOUDURES	COMPOSITION EN MILLIÈMES		
	OR	ARGENT	CUIVRE
Pour ouvrages à un titre élevé.	562	167	271
	500	166	334
	485	273	242
	437,5	187,5	375
	409	318	273
	389	350	261
	375	333	292
Pour ouvrages de moindre valeur.	333	667	»
	292	375	333
	187	500	313
Difficilement fusibles pour ouvrages à émailler.	680	70	250
	600	150	250

Les soudures d'or, désignées sous le nom de soudures au quart, au tiers, au deux, sont formées respectivement de 3 parties d'or, 2 parties d'or, 1 partie d'or, avec 1 partie d'un alliage composé de $^2/_3$ d'argent et de $^1/_3$ de cuivre.

Les alliages d'or et d'argent se trouvent également dans la nature ; ceux qui renferment une proportion d'argent comprise entre 16 et 36 % sont désignés sous le nom d'*électrum*.

L'acide azotique attaque les alliages d'or et d'argent en dissolvant totalement l'argent, pourvu que la proportion de ce métal dans l'alliage dépasse 75 % ; une forte proportion d'argent reste, au contraire, indissoute avec l'or, si le poids d'argent contenu dans l'alliage n'est pas égal ou supérieur à 3 fois le poids de l'or. L'acide sulfurique concentré attaque à 100° les alliages d'or et d'argent, en laissant l'or nettement insoluble.

L'eau régale ne dissout la totalité de l'or que lorsque la proportion d'argent contenu n'est pas trop élevée; en étendant la dissolution d'une grande quantité d'eau, le chlorure d'argent insoluble se précipite en totalité.

Alliages d'or et de platine. — Le platine se combine à l'or pour donner des alliages qui sont ductiles et malléables tant que la proportion de platine n'égale pas celle de l'or, et deviennent cassants quand cette proportion est dépassée.

Les alliages renfermant moins de 50 % de platine ont une couleur voisine de celle de l'or; si la proportion de platine est plus élevée, la couleur devient grise.

Tous ces alliages ne sont attaqués, ni par l'acide azotique, ni par l'acide chlorhydrique, mais l'eau régale les dissout avec facilité.

On connaît des *alliages ternaires d'or, d'argent et de platine :* ils sont plus élastiques et plus ductiles que les alliages binaires d'or et de platine. L'acide azotique les attaque et dissout la totalité de l'argent et du platine, en laissant l'or inattaqué, lorsque l'argent est en proportion suffisamment grande dans l'alliage (Rivot).

Alliages d'or et d'osmium. — Berthier signale l'existence d'alliages d'or et d'osmium. Ils sont ductiles et complètement solubles dans l'eau régale, avec dégagement d'acide osmique.

Alliages d'or et de palladium. — L'or et le palladium se combinent aisément et en toutes proportions. L'alliage formé de 6 parties d'or et de 1 partie de palladium est presque blanc; l'alliage de 4 parties d'or et de 1 partie de palladium est, d'après Cock, blanc, dur et ductile; enfin l'alliage composé de parties égales d'or et de palladium est gris de fer et possède une ductilité moindre que chacun des métaux composants.

Les **alliages d'or, de palladium et d'argent** se font très facilement, d'après Berthier, et en toutes proportions; ils sont ductiles, mais plus denses et plus élastiques que les alliages binaires d'or et de palladium.

On connaît dans la nature un alliage triple d'or, d'argent et palladium ; c'est la *Porpézite*, formée de : 85,98 % d'or, 9,85 % de palladium, 4,17 % d'argent, et se présentant en grains cristallins jaunâtres.

Alliages d'or et de rhodium. — Le rhodium se combine à l'or pour donner des alliages très ductiles, mais difficilement fusibles. L'alliage de 4 à 5 parties d'or et de 1 partie de rhodium est jaune d'or; il est inattaquable par l'acide azotique et s'oxyde par calcination.

Il existe dans la nature un alliage d'or et de rhodium, la *Rhodite*, composé de : 61,2 % d'or, 38,6 de rhodium et 0,20 % d'argent.

Alliages d'or et d'iridium. — D'après Tennant, l'iridium donne avec l'or un alliage ductile, de couleur jaune et attaquable par l'eau régale, qui dissout la totalité de l'or en laissant l'iridium à l'état de poudre noire.

CHAPITRE V

DOCIMASIE

En raison de sa haute valeur, l'or doit toujours être dosé avec la plus grande précision. Dans la plupart des cas, on détermine directement l'or en le pesant à l'état métallique, et les balances de précision usuellement employées permettent d'évaluer facilement un dixième de milligramme.

Dans quelques cas spéciaux d'alliages d'or et d'argent, c'est, au contraire, l'argent qui est déterminé directement, et l'or est évalué par différence. Quelle que soit la marche suivie dans l'analyse, le mode de dosage adopté doit nécessairement varier avec les circonstances dans lesquelles on est appelé à faire la recherche de l'or, avec la nature des matières qui l'accompagnent et avec la richesse plus ou moins grande des composés aurifères.

En conséquence, et pour suivre d'ailleurs l'ordre établi dans ce travail, nous étudierons successivement le dosage de l'or :

1° Dans les recherches scientifiques du laboratoire;

2° Dans les recherches pratiques exécutées sur les lieux de production;

3° Dans les recherches servant à déterminer la valeur des produits industriels.

§ 1. DOSAGE DE L'OR DANS LES RECHERCHES SCIENTIFIQUES DU LABORATOIRE

I. MÉTHODES GÉNÉRALES.

Les questions que l'on peut se proposer de résoudre à l'égard d'une matière aurifère soumise, au laboratoire, à des investigations scientifiques sont de deux ordres distincts :

A. La recherche et le dosage de l'or total;

B. La recherche de l'or combiné et la détermination de son état chimique.

Nous allons étudier successivement ces deux ordres de questions, et nous montrerons que si les procédés employés dans la recherche et le dosage de l'or total conduisent en général à une détermination exacte du métal précieux, il n'en est malheureusement pas de même des solutions proposées pour le dosage de l'or combiné, solutions qui toutes conduisent à des résultats inexacts.

A. *RECHERCHE ET DOSAGE DE L'OR TOTAL.*

Les procédés de recherche et de dosage de l'or sont extrêmement nombreux et varient nécessairement avec la nature et la richesse des matières à essayer. On peut les grouper sous les sept chefs distincts suivants :

a. Procédés par la voie sèche;
b. Procédés par la voie humide;
c. Procédés par la voie mixte;
d. Procédés colorimétriques;
e. Procédés pyrognostiques;
f. Procédés spectroscopiques;
g. Procédés électrolytiques.

Les procédés qui rentrent dans les trois premières catégories sont à la fois des procédés de recherche et de dosage, et l'on peut dire que, jusqu'à présent, ils ont été employés à l'exclusion de tous les autres dans les analyses des matières aurifères.

Les *procédés colorimétriques* ont été indiqués récemment comme conduisant facilement à des résultats précis : il est vraisemblable qu'ils prendront bientôt, dans la docimasie de l'or, l'importance légitime qu'ils ont déjà acquise dans les recherches analytiques relatives à quelques autres métaux tels que le fer, le cuivre et le cobalt.

Les *procédés pyrognostiques*, qui peuvent également servir à la recherche et au dosage de l'or, et les *procédés spectroscopiques*, qui sont plus spécialement des procédés de recherche, ont une importance beaucoup plus limitée, mais constituent quelquefois, dans les recherches délicates du laboratoire, des auxiliaires extrêmement précieux.

a. PROCÉDÉS PAR LA VOIE SÈCHE.

La voie sèche peut s'appliquer à la recherche et au dosage de l'or dans les substances les plus variées, telles que : minerais métalliques, composés métallurgiques, produits d'art les plus divers; elle conduit presque toujours à des résultats d'une grande exactitude. Dans quelques cas particuliers, cependant, cas sur lesquels nous aurons à revenir ultérieurement, l'emploi de la voie sèche ne permet pas d'atteindre, dans le dosage de l'or, une approximation suf-

fisante, et l'on est obligé d'avoir recours aux procédés de la voie humide ou de la voie mixte. D'une manière générale, on peut dire que la voie sèche est particulièrement précieuse dans l'analyse des substances aurifères pauvres et qu'elle permet de déceler et de doser dans ces dernières, avec une exactitude suffisante, des quantités d'or si minimes qu'elles échapperaient certainement aux procédés ordinaires d'investigation de la voie humide.

Toutefois la voie sèche seule est rarement suffisante pour terminer une analyse et conduire directement à la détermination de la teneur en or de la substance à analyser.

Les matières dans lesquelles on est appelé à faire la recherche de l'or renferment, en effet, presque toujours de l'argent et quelquefois des métaux de la mine de platine, et les opérations de l'analyse par voie sèche sont conduites de telle sorte qu'elles concentrent finalement dans un bouton métallique non seulement tout l'or de la prise d'essai, mais aussi tout l'argent et des proportions variables des autres métaux de la série noble.

La voie sèche est impuissante à séparer l'or des métaux auxquels il est ainsi associé, et pour effectuer cette séparation il devient nécessaire d'avoir recours aux procédés de la voie humide.

Quoi qu'il en soit, l'analyse, par voie sèche, d'une substance aurifère comprend, en général, deux séries d'opérations : dans la première, on soumet la substance à une fonte plombeuse, de manière à concentrer dans un culot de plomb tout l'or et l'argent qu'elle contient; dans la seconde, on soumet le culot de plomb à une coupellation pour en séparer l'or et l'argent.

Dans quelques cas spéciaux que nous indiquerons ultérieurement, la fusion plombeuse est supprimée et l'analyse se réduit à une seule coupellation. Nous nous bornerons actuellement à étudier dans leurs caractères généraux ces deux opérations fondamentales de la presque totalité des analyses par voie sèche :

1° La production du culot de plomb;
2° La coupellation.

1° *Production du culot de plomb.*

Théorie de la méthode. — Toute fonte plombeuse d'une substance aurifère doit, d'une part, concentrer dans un culot de plomb la totalité de l'or et de l'argent renfermés dans la prise d'essai et, de l'autre, rassembler dans une scorie l'ensemble des métaux étrangers et des gangues.

Toutefois, bien que l'on s'efforce, dans la série des opérations, à réunir dans le culot de plomb la totalité des métaux précieux, il est bien évident qu'on s'attache surtout à éviter toutes les causes de perte d'or. Nous ajouterons que les précautions prises à cet effet sont telles qu'en général elles assurent, en même temps, un dosage suffisamment exact de l'argent. Pour quelques minerais spéciaux, cependant, certains procédés par voie sèche conduisent à une détermination exacte de la teneur en or, mais sont complètement insuffisants pour le dosage de l'argent.

Nous montrerons que, dans ces cas particuliers, et principalement lorsqu'il

s'agit d'une recherche scientifique, il convient de substituer à la méthode par fonte plombeuse la méthode par voie mixte, méthode qui conduit toujours à une séparation et à un dosage rigoureux de l'or et de l'argent.

Les procédés qui permettent de concentrer dans un culot de plomb la totalité de l'or et de l'argent contenus dans une substance à essayer, se divisent en trois groupes distincts : la *scorification;* la *fusion avec divers réactifs;* le *grillage suivi de fusion* avec divers réactifs.

Mais, quel que soit le procédé dont on fasse usage, on doit toujours conduire la série des opérations de manière à satisfaire à un certain nombre de conditions générales qu'il convient d'énoncer tout d'abord, avant de passer à l'étude particulière de chaque groupe de procédés.

Il faut, en premier lieu, s'attacher à obtenir un culot de plomb dont le poids ne soit pas trop considérable. Nous verrons, en effet, qu'à la coupellation les pertes en métaux précieux augmentent avec le poids du plomb à coupeller, et bien qu'à la vérité ces pertes soient moins à craindre avec l'or qu'avec l'argent, des expériences nombreuses ont montré qu'elles sont plus sensibles que ne le croyaient les anciens essayeurs. On doit donc s'astreindre à conduire les opérations de manière à obtenir un culot de plomb d'un poids relativement faible, bien que supérieur cependant à celui qui, dans les mêmes circonstances, conviendrait à un essai d'argent. Pour fixer les idées, nous dirons qu'un culot de plomb de 30 à 40 grammes remplit, en général, les conditions désirées. Il est impossible, toutefois, de formuler, à cet égard, une règle précise, car la quantité de plomb qu'il convient d'obtenir varie également avec la nature du minerai et, pour être certain d'entraîner la totalité de l'or, on est obligé parfois d'augmenter la quantité de plomb au delà des proportions ordinaires.

Il y a donc des conditions contradictoires à remplir et l'habileté de l'essayeur pourra seule, dans ces cas spéciaux, lui indiquer dans quelle mesure il doit satisfaire aux unes et aux autres.

En deuxième lieu, il faut que le culot de plomb obtenu soit pur, c'est-à-dire aussi exempt que possible des métaux étrangers tels que le fer, le zinc, le cuivre, l'étain, le nickel, le cobalt, l'arsenic, l'antimoine, qui accompagnent fréquemment l'or dans les minerais où l'on est appelé à faire sa recherche. Ces métaux ont une tendance à passer dans le culot de plomb, et nous verrons que, lorsqu'ils atteignent dans ce dernier une certaine proportion, ils gênent la coupellation, rendent sa conduite difficile et provoquent presque toujours des pertes sensibles en métaux précieux.

Enfin, en troisième lieu, on doit s'attacher à obtenir une scorie essentiellement basique et ne renfermant que des éléments oxydés. On connaît, en effet, l'affinité spéciale de l'or pour les silicates acides et pour les sulfures; si donc la scorie était acide ou si elle renfermait des traces d'éléments sulfurés, elle serait susceptible de retenir une certaine proportion d'or, et les résultats de l'analyse seraient erronés.

En résumé, toute opération par voie sèche, ayant pour but de concentrer dans un culot de plomb la totalité de l'or renfermé dans une substance à analyser, doit satisfaire aux trois conditions suivantes :

1° Le culot de plomb doit être d'un poids modéré : ce poids peut d'ailleurs

être supérieur à celui du culot de plomb qu'on obtiendrait dans les mêmes conditions pour un essai d'argent;

2° Le culot de plomb doit être aussi exempt que possible de métaux étrangers;

3° Les scories doivent être très basiques et ne renfermer que des éléments complètement oxydés.

Ces règles une fois posées, nous allons successivement étudier les trois procédés de *scorification*, de *fusion avec divers réactifs*, enfin de *grillage suivi de fusion*, également avec divers réactifs.

Scorification. — Description de l'opération. — La scorification est une fusion oxydante de la matière à essayer au contact de plomb pauvre. Dans cette opération, le soufre, l'arsenic, l'antimoine, le tellure sont oxydés, en partie sous l'influence de l'air, en partie sous l'influence de la litharge formée. Il en est de même du fer, du cuivre, du zinc, du nickel, du cobalt et de l'étain dont les oxydes, combinés avec la litharge, scorifient le quartz et les gangues terreuses, s'il y en a : ces dernières exigent, en général, l'addition de borax et il est rare d'ailleurs que l'on n'ajoute pas une certaine quantité de ce fondant, sa présence augmentant notablement la fusibilité de la scorie. Quant aux métaux précieux, ils sont concentrés dans le plomb non oxydé, qui se rassemble sous forme de culot et qui sera ultérieurement soumis à la coupellation.

La scorification doit s'effectuer sous un moufle, où l'on peut régler en quelque sorte à volonté l'action oxydante de l'air, et non sur un feu de charbon, où cette action ne serait pas assez énergique.

La matière à essayer, réduite en poudre fine, est mise dans un petit vase en terre réfractaire appelé *scorificatoire*, figure 1, que l'on enduit intérieurement de sanguine, afin de le rendre imperméable aux matières fondues.

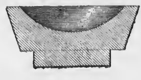


Fig. 1.

Ce scorificatoire doit pouvoir résister à de très hautes températures, ainsi qu'à l'action corrosive de la litharge fondue et des oxydes de fer et de cuivre. Sa forme intérieure est sensiblement évasée vers le haut, afin que la matière à essayer présente à l'action oxydante de l'air une surface plus considérable. On opère toujours sur un poids très faible, 5 à 6 grammes tout au plus de la substance aurifère, et on l'additionne de plomb granulé et de borax dans les proportions exigées par la nature de cette substance. En général, le plomb est toujours en très grand excès par rapport au poids de la prise d'essai, et la quantité qu'on en prend peut osciller entre 5 et 30 fois le poids de cette dernière.

Le plomb employé doit être chimiquement pur et, s'il ne l'était pas, il con-

viendrait d'en préparer soi-même en calcinant de l'azotate de plomb cristallisé et réduisant dans un creuset, avec du charbon de bois, l'oxyde ainsi formé.

Quant au borax, son addition n'est pas nécessaire si les gangues sont quartzeuses, mais elle est utile si les gangues sont terreuses ; en tout état de cause, on se trouve bien de son emploi parce que, d'une part, il prévient l'action corrosive des oxydes sur les parois du scorificatoire et que, de l'autre, il permet d'amener toujours les scories à l'état de fluidité convenable. Les proportions dans lesquelles il convient de l'introduire ne sont soumises à aucune règle fixe et sont nécessairement subordonnées à la nature des gangues terreuses ou métalliques qui accompagnent les métaux précieux. Il faut éviter pourtant d'en ajouter une quantité trop forte dès le début de l'opération, parce que le borax, en fondant, formerait au-dessus du plomb et de la matière à essayer une couche protectrice qui retarderait l'action oxydante de l'air.

L'opération elle-même doit toujours être conduite de la manière suivante :

On mélange dans le scorificatoire le minerai avec la moitié du plomb requis par l'essai, on étend au-dessus le reste du plomb et on recouvre le tout avec le borax.

Lorsque le moufle est au rouge cerise, on y introduit le scorificatoire et on ferme la porte du moufle jusqu'à ce que la fusion soit complète. Pendant cette période, appelée *période de premier grand feu*, l'action oxydante de l'air est presque nulle, mais le plomb fondu entraîne la majeure partie des métaux précieux renfermés dans la substance aurifère. La fusion une fois complète, on ouvre la porte du moufle et la période de scorification commence. Sous l'influence de l'air qui pénètre vivement sous la voûte, le plomb, les sulfures, sulfo-arséniures, sulfo-antimoniures contenus dans le minerai s'oxydent rapidement. Dans les premiers instants de l'opération, la litharge formée agit elle-même comme oxydant et active la décomposition des sulfures, arséniures et antimoniures, puis, associée au borax, elle forme avec les oxydes métalliques et les gangues terreuses des composés fusibles qui, se combinant eux-mêmes avec la silice, donnent naissance à une scorie parfaitement fluide.

Cette scorie forme un anneau tout autour du plomb fondu, qui apparaît au centre sous forme d'un ménisque convexe. On pousse alors activement le feu, afin d'achever rapidement la scorification. Les dernières traces des métaux étrangers sont oxydées et, la litharge se formant en quantité croissante, la scorie augmente constamment de volume, tout en restant parfaitement fluide, et finit par recouvrir entièrement le plomb fondu. La scorification est alors terminée. Pour enlever à la scorie les dernières traces de métaux précieux qu'elle pourrait encore retenir, on jette quelquefois à la surface du bain, enveloppés dans un papier de soie, 10 à 20 centigrammes de charbon de bois pulvérisé : on réduit ainsi une certaine quantité de litharge, et le plomb, sous forme de fines gouttelettes, traverse la scorie, entraînant avec lui tous les métaux précieux qui pouvaient y être disséminés.

On ferme alors le moufle et on donne un dernier coup de feu. C'est la *période du second grand feu* qui commence, et qui n'a d'autre but que d'amener le plomb et la scorie à un état de fluidité parfaite. Lorsque ce résultat est atteint, l'opération est définitivement achevée.

On retire alors le scorificatoire du moufle et on verse la masse fondue dans un moule conique en fonte (fig. 2) en se servant d'une pince spéciale qui permet de saisir latéralement le scorificatoire à l'aide d'une fourche *ab* (fig. 3) et l'empêche de s'échapper, lorsqu'on le renverse pour le vider, en le maintenant au moyen de la deuxième branche *cd*.

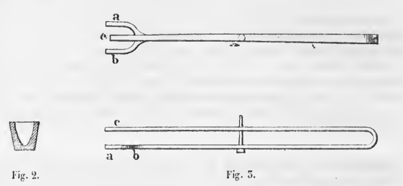


Fig. 2. Fig. 3.

Lorsque la matière est refroidie, elle se détache facilement du moule et l'on sépare la scorie du culot de plomb. On bat ce dernier avec un marteau, pour en détacher les particules de scorie encore adhérentes, puis on lui donne une forme grossièrement prismatique afin de le rendre plus facilement maniable dans les opérations ultérieures de la coupellation.

Ce culot de plomb doit satisfaire aux conditions que nous avons énoncées plus haut (p. 106) : il ne doit pas être trop lourd et doit être exempt de métaux étrangers. S'il était trop lourd, il faudrait le soumettre à une nouvelle scorification, de manière à ramener son poids dans les limites convenables. S'il était peu malléable ou cassant, c'est qu'il renfermerait du cuivre, de l'arsenic ou de l'antimoine, et il conviendrait également de le scorifier de nouveau avec une quantité additionnelle de plomb, jusqu'à ce qu'il fût suffisamment pur pour pouvoir être passé à la coupellation.

La température durant la scorification doit être surveillée avec soin. Si elle est trop basse au début, les métaux précieux peuvent être retenus en quantité variable dans la scorie, et n'en sont ensuite retirés qu'avec beaucoup de difficulté. La formation de taches blanches de sulfate de plomb à la surface de la scorie indique, en général, que la température a été trop basse.

Si, lorsque la température du moufle est convenable, la scorie paraît néanmoins pâteuse, il convient d'ajouter par intervalles de petites quantités de borax : ces quantités, dont le poids est toujours compris entre 0gr,20 et 1 gramme, sont préparées à l'avance, enveloppées respectivement dans du papier de soie et projetées à la surface du bain liquide au moment opportun. Si, enfin, on s'aperçoit que, malgré l'emploi d'une température suffisamment élevée, il nage encore à la surface de la scorie quelques particules imparfaitement fondues, il convient de recommencer l'essai avec une quantité de plomb plus considérable

Il est toujours bon, d'ailleurs, de conduire simultanément deux essais sur la même matière, afin que leurs résultats se contrôlent mutuellement.

La scorification telle que nous venons de la décrire est susceptible de quelques variantes, peu importantes d'ailleurs. C'est ainsi qu'au lieu de mélanger la matière à essayer avec du plomb, on peut la mélanger avec de la litharge et du charbon de bois. C'est ainsi également qu'on peut ajouter du nitre pour faciliter l'oxydation des sulfures et que quelques chimistes conseillent de griller avant de scorifier, lorsque la substance à analyser renferme une assez forte proportion de sulfo-arséniures ou de sulfo-antimoniures.

Néanmoins ces diverses modifications ne sont pas indispensables, elles n'ont d'autre but que de faciliter l'opération elle-même, et l'on peut dire que dans tous les cas il sera possible de procéder ainsi que nous l'avons indiqué, pourvu qu'on détermine avec soin les quantités de plomb et de borax exigées par la nature de la substance.

Avantages et inconvénients de la méthode par scorification. — La méthode par scorification présente de nombreux avantages. Elle peut s'appliquer, en effet, à toute matière aurifère quelle qu'elle soit et permet de concentrer, sans perte sensible, dans le culot de plomb les métaux précieux contenus dans la matière à essayer. Cela tient aux deux causes suivantes : En premier lieu, le plomb fondu dans la phase initiale de l'opération, qui se trouve en excès considérable par rapport au poids de la substance aurifère, entraîne dès le début la presque totalité de l'or et de l'argent contenus dans cette dernière. L'action oxydante de l'air ne s'exerce donc ultérieurement que sur des matières extrêmement pauvres en métaux précieux et, par suite, les pertes par volatilisation sont moins à craindre. En second lieu, les scories sont toujours essentiellement basiques et ne renferment, à la fin de l'opération, que des éléments oxydés, car elles se chargent d'une proportion de litharge constamment croissante du commencement à la fin de la scorification. Elles n'auront donc, ainsi que nous l'avons établi plus haut (p. 106), aucune tendance à retenir les métaux précieux.

Un autre avantage de la méthode par scorification, c'est qu'elle conduit presque toujours à un culot de plomb assez pur pour être passé sans difficulté à la coupellation et, si ce culot de plomb est accidentellement impur, on a la facilité de le soumettre à une seconde scorification. A la vérité, dans ce dernier cas, qui se présente lorsqu'on a affaire à un minerai antimonial ou cuivreux, les pertes sont plus sensibles, mais elles sont toujours moins grandes que si l'on opérait directement la coupellation du plomb impur.

A côté de ces avantages, il faut signaler quelques inconvénients.

L'opération est plus difficile à conduire que la fonte au creuset, que nous décrirons plus loin. Elle réclame une grande attention de la part du chimiste et une habileté toute spéciale. De plus, comme on opère toujours sur une fraction très petite de la matière à essayer, lorsque cette dernière n'a qu'une faible teneur, la coupellation du culot de plomb conduit à un bouton trop petit pour que l'or puisse y être dosé avec une exactitude suffisante. Toutefois on peut obvier à cet inconvénient en procédant par *concentration*. La méthode

consiste à opérer la scorification d'une série de prises d'essai de même poids, prélevées sur la matière à analyser, puis à réunir 2 par 2, ou 4 par 4, les culots de plomb ainsi obtenus et à les scorifier de nouveau. On réunit encore 2 par 2, ou 4 par 4, les culots de plomb donnés par cette seconde opération et l'on continue de la même manière, jusqu'à ce que l'on arrive à un culot de plomb unique qui, par coupellation, donne un bouton aurifère d'un poids suffisant pour qu'on en puisse séparer l'or par les procédés de la voie humide.

Cette méthode, principalement usitée en Allemagne, donne, paraît-il, d'excellents résultats, mais la multiplicité des opérations qu'elle exige constitue évidemment un sérieux inconvénient.

En résumé, la méthode par scorification, quoique susceptible de s'appliquer aux substances pauvres, est plus spécialement indiquée pour l'analyse des substances riches, et l'on peut dire que, quelles que soient ces dernières, elle conduira toujours à un dosage exact des métaux précieux.

Fusion avec divers réactifs. — La méthode par fusion avec divers réactifs comporte deux variantes, suivant qu'on l'applique à des substances aurifères à gangue complètement oxydée, ou à des substances dont la gangue renferme des proportions notables d'éléments sulfurés, arséniés ou antimoniés. Dans le premier cas, la méthode comprend une simple fusion réductive pour plomb d'œuvre; dans le second cas, elle comprend une fusion oxydante, suivie d'une fusion réductive. Nous allons successivement examiner ces deux procédés.

1° **Fusion réductive simple.** — Description de la méthode. — La méthode consiste à fondre la substance à analyser avec les réactifs nécessaires pour scorifier, d'une part, toutes les gangues quartzeuses, terreuses et métalliques et pour obtenir, de l'autre, un culot de plomb bien fondu, nettement séparé de la scorie et renfermant la totalité des métaux précieux.

Les réactifs à employer varient nécessairement avec la nature des gangues : On emploie le carbonate de soude pour scorifier les gangues quartzeuses, le borax pour scorifier les gangues terreuses et les oxydes métalliques, et enfin la litharge, mélangée de charbon de bois, pour produire le plomb, qui doit entraîner la totalité de l'or et de l'argent.

La litharge, d'ailleurs, étant presque toujours introduite en excès, remplit le plus souvent une fonction multiple. Elle ne donne pas seulement, en effet, le plomb nécessaire à l'entraînement des métaux précieux, mais elle agit aussi comme fondant, en formant avec les oxydes métalliques et la silice des composés extrêmement fusibles et enfin, comme oxydant, en cédant son oxygène aux éléments sulfurés, arséniés ou antimoniés qui peuvent, accidentellement, se trouver disséminés dans la substance à analyser.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que la litharge employée doit être absolument exempte de métaux précieux.

En dehors des divers réactifs que nous venons d'énumérer et qui suffisent dans la majorité des cas, on est amené, quelquefois, à additionner la substance

d'une certaine quantité de silice, lorsque les gangues quartzeuses font défaut et, plus rarement, d'une certaine proportion de spath fluor lorsque la gangue renferme du sulfate de chaux, du sulfate de baryte ou encore du phosphate de chaux.

Les appareils, exigés par l'opération, sont : le *four à vent* et le *creuset en terre réfractaire*. Nous donnons, à la figure 4, la coupe verticale d'un four à vent ordinaire : cet appareil est trop connu pour qu'il soit utile d'en donner une description détaillée.

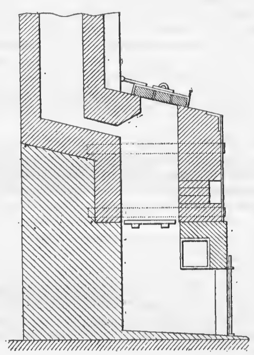


Fig. 4.

Le creuset en terre réfractaire doit pouvoir résister à de hautes températures et à l'action corrosive des matières en fusion. Sa forme, assez variable, répond en général à l'un des trois types représentés par les figures 5, 6 et 7. La

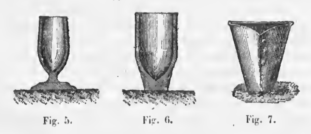


Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

figure 5 représente le creuset de Saxe, la figure 6 le creuset français et la figure 7 le creuset de Hesse à trois becs.

On opère sur un poids de la substance à essayer variable avec la teneur et d'autant plus grand que celle-ci est plus faible. Ce poids est généralement compris entre 20 et 100 grammes et, pour fixer les idées, nous dirons qu'avec des substances principalement quartzeuses et de teneur comprise entre 0,000 02 % et 0,000 04 %, on opère sur un poids variant de 50 grammes à 25 grammes environ.

La substance, finement pulvérisée, est mélangée avec les réactifs nécessaires à la parfaite scorification des gangues ainsi qu'à la production du culot de plomb qui doit renfermer la totalité des métaux précieux.

Les proportions dans lesquelles il convient d'introduire chaque réactif varient d'ailleurs d'une substance à l'autre, et il est impossible de formuler à cet égard une règle précise quelconque.

Pour des minerais quartzeux, on ajoute, en général, à 1 partie — soit 50 grammes de minerai, — 1 partie de carbonate de soude, $^1/_2$ à 1 partie de borax et 2 parties de litharge mélangées de 1 gramme de charbon de bois ; mais on conçoit que pour des substances qui renfermeraient des quantités notables d'oxydes métalliques difficilement fusibles, tels que l'oxyde de zinc ou le sesquioxyde de fer, on soit conduit à augmenter sensiblement les proportions de carbonate de soude et de borax.

La quantité de charbon à introduire n'est pas non plus invariable.

Théoriquement, 1 gramme de charbon réduit 37^{gr},15 de litharge pour donner 34^{gr},6 de plomb ; mais, pratiquement, il est bien des causes qui viennent limiter cette action réductrice. C'est ainsi que le mélange de la substance et des réactifs étant intime, le charbon se trouve, non seulement en contact avec la litharge, mais aussi avec les oxydes de la substance à essayer et que ces derniers peuvent, par suite, brûler une certaine quantité du carbone destiné à la réduction de la litharge.

Il faudra donc, dans ce cas particulier, augmenter la proportion du réducteur. et nous ajouterons qu'il est extrêmement difficile, même pour les chimistes les plus habitués à ce genre d'essais, d'apprécier exactement la quantité de carbone qu'il convient d'employer pour obtenir un culot de plomb de poids convenable.

Quoi qu'il en soit, la substance, mélangée intimement avec les réactifs nécessaires, est introduite dans un creuset en terre réfractaire assez grand pour n'être rempli que jusqu'à moitié par le mélange. On chauffe ensuite lentement le creuset au four à vent et jusqu'à ce que la matière soit parvenue à l'état de fusion tranquille.

La température ne doit pas être poussée trop vivement dès le début, car les globules de plomb métallique, provenant de la réduction de la litharge et disséminés dans toute la masse de la substance à essayer, mettent ainsi plus de temps à gagner le fond du creuset, restent, par suite, plus longtemps en contact avec la matière aurifère et entraînent finalement plus sûrement la totalité des métaux précieux.

D'autre part, la réaction du carbonate de soude sur les gangues siliceuses provoque un dégagement d'acide carbonique, et il faut éviter que ce dégagement, qui amène toujours un boursouflement des matières en fusion, ne soit

assez vif pour donner lieu à des projections hors du creuset : dans ce but, il est prudent de tenir le haut du creuset à une température élevée, en le recouvrant de charbons ardents.

Lorsque la fusion est devenue tranquille, on laisse tomber le feu, puis à la surface des matières en fusion pâteuse on jette 15 à 20 grammes de litharge mélangée de 0gr,25 de charbon de bois. On chauffe de nouveau vivement, de manière à rendre à la scorie sa fluidité primitive, puis on laisse une seconde fois tomber le feu et on répète l'addition de 15 à 20 grammes de litharge mélangée de 0gr,25 de charbon de bois. On donne un dernier coup de feu pour amener la scorie à l'état de fluidité parfaite, et l'opération est définitivement terminée.

Le but de ces additions de litharge est de faire traverser la scorie par une pluie de gouttelettes de plomb, de manière à entraîner les dernières traces de métaux précieux. Il est utile, ainsi que nous l'avons indiqué, de laisser refroidir le creuset avant chaque addition de litharge, afin de prolonger le passage des gouttelettes de plomb à travers la scorie et aussi pour éviter le boursouflement que provoquerait le mélange de litharge et de charbon s'il était introduit dans le creuset trop chaud. Aussitôt après le dernier coup de feu et pendant que la scorie est encore parfaitement fluide, on retire le creuset du four à vent, on le frappe 4 ou 5 fois contre le sol, de manière à bien rassembler le culot de plomb, puis on le laisse refroidir. Lorsqu'il est froid, on le casse, on détache le culot de plomb de la scorie et on le nettoie soigneusement en le martelant sur une enclume.

Ce culot, dont le poids est généralement compris entre 30 et 40 grammes, doit satisfaire aux conditions déjà mentionnées (p. 106) et sur lesquelles il nous paraît inutile de revenir.

Quant à la scorie, elle doit être parfaitement homogène, nettement vitreuse et ne renfermer, disséminée dans sa masse, aucune grenaille de plomb.

Dans les laboratoires d'usine, où l'on a journellement une quantité d'essais à faire, on économise les creusets, en versant leur contenu dans des moules en fonte, de telle sorte que chaque creuset peut servir à 5 ou 6 opérations.

Avantages et inconvénients de la méthode. — La fusion plombeuse simple, telle que nous venons de la décrire, s'applique à toutes les substances aurifères à gangue complètement oxydée, telles que les minerais quartzeux, les minerais terreux et tous les produits d'usine résultant du grillage de matières aurifères.

Elle permet d'opérer sur un poids de la matière à essayer plus grand que dans l'essai par scorification et convient, par conséquent, plus spécialement à l'analyse des substances pauvres : on peut même dire que pour ces dernières elle est seule susceptible de conduire, sans difficulté, à un dosage rapide et exact des métaux précieux. La voie humide, en effet, est complètement impuissante dans ces cas spéciaux, et si la scorification permet, comme nous l'avons montré (p. 110), d'arriver à un dosage également exact, c'est par une méthode beaucoup plus longue et certainement plus délicate dans son application.

Toutefois, la méthode par fusion plombeuse n'est pas sans présenter quelques inconvénients. C'est ainsi qu'il est fort difficile d'apprécier exactement la quantité de charbon qu'il convient d'introduire pour arriver à un culot de plomb de poids convenable, car, d'une part, comme nous l'avons déjà fait observer, une partie du charbon peut être brûlée par les oxydes métalliques que renferme la substance à essayer, et, de l'autre, une certaine quantité de litharge peut être réduite par les éléments sulfurés qui accompagnent fréquemment, bien qu'en petite quantité, les minerais aurifères à gangue oxydée.

C'est ainsi également que lorsque la substance à analyser renferme des proportions notables d'oxydes métalliques, tels qu'oxydes de cuivre, de fer et de zinc, il devient extrêmement difficile d'empêcher le passage d'une partie des métaux étrangers dans le culot de plomb, et l'on sait l'action défavorable qu'exercent ces derniers sur la marche de la coupellation.

Malgré ces quelques inconvénients, la méthode par fusion plombeuse simple n'en reste pas moins la méthode d'analyse par excellence des substances aurifères pauvres, et nous verrons plus tard, dans la deuxième partie de la docimasie, qu'elle n'est pas seulement usitée dans les recherches scientifiques du laboratoire, mais que son emploi est courant dans les usines à or pour déterminer avec rapidité et exactitude la teneur des minerais que l'on y élabore.

2° **Fusion oxydante suivie de fusion réductive. — Description de la méthode.** — La fusion oxydante suivie de fusion réductive s'applique, ainsi que nous l'avons déjà dit, aux substances aurifères renfermant des sulfures, des arséniures ou des antimoniures en quantité notable.

La méthode consiste à fondre la substance avec les fondants nécessaires à la scorification parfaite des gangues et avec un réactif oxydant, le nitre, en quantité suffisante pour produire l'oxydation totale du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure ainsi que celle des métaux auxquels ces métalloïdes sont associés. Lorsque cette fusion est effectuée, on ajoute en plusieurs fois, dans la matière encore à l'état fluide, un mélange de litharge et de charbon en proportions telles qu'on obtienne le plomb nécessaire à l'entraînement des métaux précieux.

En d'autres termes, l'opération se fait en deux temps : 1° fusion oxydante avec nitre et fondants accessoires ; 2° fusion réductive avec litharge et charbon de bois pour plomb d'œuvre devant entraîner la totalité des métaux précieux.

Pour déterminer la quantité de nitre nécessaire à l'oxydation totale du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, du tellure et des métaux, on fait un essai préalable en procédant de la manière suivante : On fond 1 gramme de la substance à analyser avec 100 grammes de litharge et l'on obtient ainsi un culot de plomb de poids p. Ce poids p de plomb correspond à un poids $p \times \frac{111,5}{103,5}$ ou $p \times 1,11$ de litharge et, si nous supposons que l'action oxydante d'une partie de nitre soit équivalente à celle de ϖ parties de litharge, la quantité de nitre à employer pour une prise d'essai de poids P sera évidemment de $P \times \frac{1,11 \times p}{\varpi}$.

Pratiquement, on n'en prend jamais qu'un poids marqué par $\frac{P\,p}{\varpi}$. La théorie donne pour ϖ un nombre voisin de 4, et de nombreuses expériences effectuées sur des minerais blendeux et pyriteux ont donné, pour ce même coefficient, des nombres compris entre 3 et 4. Chaque chimiste doit d'ailleurs effectuer une série d'expériences lui permettant de fixer la valeur de ce coefficient pour les conditions spéciales qu'il adopte habituellement dans la conduite de ses analyses

Les fondants dont on fait usage sont, comme dans la méthode précédente, le carbonate de soude, le borax et la litharge; les proportions dans lesquelles il convient de les introduire sont, comme toujours, subordonnées à la nature des gangues et déterminées par tâtonnement.

L'opération elle-même doit être conduite de la manière suivante: La substance mélangée intimement avec le nitre et les fondants est introduite dans un creuset en terre réfractaire (fig. 5, 6 et 7) et chauffée lentement au four à vent. Il convient de prendre un creuset plus grand que celui qu'on emploie dans le cas de la fusion plombeuse simple, parce que le nitre provoque toujours un fort boursouflement des matières en fusion ; de plus, il est prudent de conduire le feu avec une très grande lenteur, si l'on veut éviter des projections de matière hors du creuset.

Lorsque les matières sont arrivées à l'état de fusion tranquille, on introduit dans le creuset, en trois fois, 60 à 80 grammes de litharge intimement mélangée de 1^{gr},5 à 2 grammes de charbon de bois : avant chacune de ces additions, on laisse un peu refroidir le creuset, afin que la scorie devenant pâteuse ait un contact plus prolongé avec les globules de plomb métallique qui la traversent.

On termine l'opération par un coup de feu, de manière à rendre la scorie parfaitement fluide, puis on laisse lentement refroidir le creuset. Lorsque ce dernier est froid, on le casse, on sépare le culot de plomb de la scorie et on le nettoie en le martelant avec soin.

Le culot de plomb doit satisfaire aux conditions mentionnées déjà bien des fois. Il doit être d'un poids modéré et exempt de métaux étrangers : son état de pureté peut d'ailleurs se reconnaître, en partie au moins, à sa plus ou moins grande malléabilité sous le marteau. La scorie doit être vitreuse, parfaitement homogène et ne renfermer aucune trace de plomb métallique.

Si le poids du culot de plomb est trop faible, c'est qu'on a employé un excès de nitre et il convient de recommencer l'opération. Si le poids du culot de plomb est trop fort, c'est que le nitre n'était pas en quantité suffisante et qu'une partie de la litharge, introduite comme fondant dans la première phase de l'opération, a dû servir partiellement comme oxydant des éléments sulfurés, arséniés ou antimoniés.

D'après Rivot, on s'expose, dans ces conditions, à la formation d'une certaine proportion de sulfure ou d'arséniure d'or, dès les premiers instants de la fusion, et il n'est pas certain qu'ensuite ces corps soient complètement décomposés par la litharge et que l'or soit entièrement ramené à l'état métallique. Il sera donc prudent, pour éviter cette cause de perte, de se servir d'une quantité

de nitre suffisante pour produire l'oxydation totale des métalloïdes et des métaux contenus dans la substance.

Avantages et inconvénients de la méthode. — La méthode que nous venons de décrire, permettant d'opérer sur une prise d'essai d'un poids plus fort que celui qui convient dans les essais par scorification, paraît, par suite, mieux appropriée que ces derniers à l'analyse de substances pauvres à gangue non oxydée. Elle conduit, en effet, plus rapidement au dosage des métaux précieux et, dans le cas spécial de substances principalement composées de sulfures et ne renfermant que des proportions insignifiantes de zinc, cuivre, arsenic et antimoine, elle permet d'obtenir la teneur en or et en argent avec une exactitude comparable, sinon égale à celle qu'on atteindrait en faisant usage du procédé par concentration (p. 111). Avec des substances plus complexes, renfermant des quantités notables de pyrites arsenicales, de cuivre gris, etc., etc., le culot de plomb n'est jamais pur, il renferme des proportions sensibles de cuivre, zinc, arsenic, antimoine, et, pour le passer à la coupellation, on est obligé de l'additionner d'une assez forte proportion de plomb pauvre. Dans ces conditions, les pertes en argent deviennent excessives et les pertes en or, quoique moins importantes, ne sont plus négligeables. Pour ces cas spéciaux, la méthode par scorification, bien que plus longue, conduirait certainement à de meilleurs résultats.

Le procédé par fusion oxydante, comparé d'autre part au procédé par grillage et fusion réductive que nous décrirons un peu plus loin, présente des avantages plus évidents. Il est, en effet, beaucoup plus rapide, puisqu'il supprime l'opération du grillage, qui est toujours longue, et permet d'éviter les pertes par volatilisation qui accompagnent toujours, à un degré plus ou moins prononcé, le grillage des matières aurifères.

En résumé, la méthode par fusion oxydante suivie de fusion réductive ne conduit que dans un nombre de cas fort limité à un dosage exact de l'or et de l'argent, et ce n'est que pour ces cas particuliers que son emploi est à recommander dans les recherches scientifiques du laboratoire.

Elle ne donne jamais des résultats d'une exactitude égale à celle que permet d'obtenir la méthode par scorification, mais, en revanche, elle offre une précision plus grande que la méthode par grillage et réduction et doit être choisie de préférence à cette dernière toutes les fois que cela est possible.

Il ne sera pas inutile de faire observer, en terminant, que le procédé par fusion avec le nitre conduit toujours à des résultats plus exacts pour l'or que pour l'argent, et que, par conséquent, pour des substances exclusivement aurifères, les inconvénients que nous avons signalés acquièrent une importance un peu moindre.

Grillage suivi de fusion avec divers réactifs. — Description de la méthode. — La méthode par grillage et fusion réductive s'applique aux substances aurifères qui renferment en proportions notables des sulfures, des arséniures et des antimoniures. Elle comprend deux opérations distinctes :

1° Un *grillage*, ayant pour but d'expulser la majeure partie du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine et de transformer la totalité des métaux en oxydes;

2° Une *fusion réductive* de la matière grillée pour plomb d'œuvre devant contenir les métaux précieux.

Cette fusion réductive ne diffère en aucune façon de celle que nous avons étudiée antérieurement (p. 111) pour l'analyse des substances à gangue oxydée, nous nous bornerons donc ici à étudier le grillage dans ses traits principaux. Le grillage s'effectue, soit au four à moufle, soit sur un feu de charbon, suivant la nature de la substance que l'on a à traiter. Avec le four à moufle, on règle plus facilement la température, mais on évite difficilement un excès d'air; sur un feu de charbon on peut, au contraire, régler à volonté l'action oxydante de l'air, mais l'opération est infiniment plus longue.

Les pyrites, lorsqu'elles ne renferment que de faibles proportions d'arsenic et d'antimoine et qu'elles ne sont pas associées à des quantités notables de blende et de galène, peuvent être grillées sans inconvénient au four à moufle. Les substances qui sont, au contraire, principalement constituées par des pyrites arsenicales et antimoniales ou par de la blende et de la galène, doivent être grillées sur un feu de charbon.

Supposons, pour fixer les idées, que l'on ait à faire l'analyse d'une substance principalement composée de pyrites de fer, associées à des pyrites cuivreuses, à une proportion très faible de pyrites arsenicales et antimoniales et à une certaine quantité de quartz.

On opère sur 30 grammes environ de la substance broyée aussi finement que possible; on les met dans un têt à griller (fig. 8 et 9) en terre réfractaire



Fig. 8. Fig. 9.

enduit intérieurement de sanguine et on introduit ce têt dans un four à moufle à peine chauffé au rouge sombre. Il est essentiel de commencer le grillage à une température extrêmement basse, afin d'éviter l'agglomération des pyrites de fer qui sont très fusibles. D'ailleurs l'oxydation, qui est très vive dès le début, porte le minerai à une température bien supérieure à celle du moufle et provoque presque toujours une fusion superficielle des sulfures : aussi, pour éviter toute agglomération, faut-il avoir soin de remuer constamment le minerai avec une tige de fer froide.

Lorsque, malgré toutes les précautions, on n'a pu empêcher l'agglomération, il convient d'écraser immédiatement les parties agglomérées : on retire le têt du moufle et on effectue le broyage dans le têt lui-même à l'aide d'un pilon en fonte. Si l'on ne s'y est pas pris à temps, les parties agglomérées ont acquis une dureté telle qu'il devient nécessaire de les broyer dans un mortier, et l'opération s'en trouve, par suite, fort retardée.

Le grillage doit être maintenu au rouge sombre pendant une heure environ. Au début de cette période, l'acide sulfureux se dégage vivement et l'arsenic et l'antimoine sont entraînés en majeure partie à l'état d'acide arsénieux et

d'oxyde antimonieux. Puis le dégagement d'acide sulfureux se ralentit au point que son odeur devient à peine perceptible et il se forme principalement des sulfates, des arséniates et des antimoniates. On pousse alors le feu avec plus d'activité, et l'on retire de temps en temps le têt du moufle pour s'assurer qu'il n'y a pas agglomération des sulfures et pour vérifier si l'acide sulfureux continue à se dégager. Lorsque ce dégagement a complètement cessé, on peut considérer la période d'oxydation proprement dite comme terminée.

La matière grillée renferme des oxydes, des sulfates, une petite quantité d'arséniates, antimoniates et silicates et enfin du quartz libre. On donne alors un dernier coup de feu pour décomposer les sulfates. Cette décomposition s'effectue en partie sous l'influence de la chaleur, en partie sous l'influence du quartz et, au bout d'une demi-heure d'un feu vif, on peut la considérer comme complète. L'opération est alors terminée et la substance grillée est principalement constituée par des oxydes et des silicates ; elle ne renferme plus que des proportions insignifiautes de sulfates, arséniates, antimoniates et du quartz libre.

On détache alors la matière du têt, on broie avec soin les parties agglomérées, on additionne le tout des réactifs nécessaires à la fonte plombeuse et on effectue celle-ci, comme il a été indiqué pour les minerais à gangue complètement oxydée.

Si l'arsenic et l'antimoine sont en quantité sensible dans la substance à essayer les précautions à prendre dans la conduite du grillage deviennent plus grandes encore. L'agglomération est moins à craindre, il est vrai, qu'avec les pyrites ferrugineuses ; mais, en revanche, il est extrêmement difficile d'éviter la formation de proportions un peu notables d'arséniates et d'antimoniates. Il est essentiel alors d'opérer sur un feu de charbon et de limiter autant que possible, en tassant le charbon autour du têt, la quantité d'air qui arrive à chaque instant au contact du minerai. On doit conduire le grillage avec la plus grande lenteur, remuer constamment la matière avec une tige de fer froide et maintenir la température au rouge sombre, tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux ou des fumées blanches d'acide arsénieux ou d'oxyde d'antimoine. On termine l'opération par un coup de feu, comme pour les minerais pyriteux.

Si la substance renferme de la blende et de la galène en forte proportion, il faut éviter, autant que possible, la formation des sulfates de zinc et de plomb. On y arrive en conduisant le grillage sur un feu de charbon, comme s'il s'agissait de minerais arsenicaux. Le coup de feu final décompose, à l'aide du quartz, les petites quantités de sulfates qui se forment toujours, quelles que soient les précautions qu'on ait prises.

Nous insisterons, en terminant, sur le rôle éminemment utile que joue le quartz dans toutes ces opérations. Interposé, en effet, entre les diverses particules de sulfures, il prévient l'agglomération pendant la première période du grillage et agit ensuite comme réactif, en décomposant les sulfates dans le coup de feu final ; on se trouvera donc toujours bien de sa présence et il conviendra, par suite, d'en ajouter une certaine quantité aux substances qui n'en renfermeraient pas une proportion suffisante.

Avantages et inconvénients de la méthode. — La méthode que nous venons de décrire ne présente pas des avantages bien décisifs sur la méthode par fusion oxydante ; elle est toutefois mieux appropriée que cette dernière à l'analyse des substances particulièrement pauvres.

Dans ce cas, en effet, la prise d'essai sur laquelle on opère, doit être d'un poids assez considérable, et il devient fort difficile de conduire, une fusion oxydante sur un poids un peu fort de sulfures, arséniures, etc., sans s'exposer à des pertes par projection.

La méthode par grillage préalable ne comporte pas le même inconvénient, mais il faut ajouter que, si elle conduit quelquefois à un dosage exact de l'or, elle ne donne jamais des résultats suffisamment approchés pour l'argent.

Avec des minerais pyriteux ne renfermant ni arsenic, ni antimoine, l'or est finalement concentré en totalité dans le culot de plomb, mais il y a des pertes d'argent par volatilisation pendant le grillage.

Avec des minerais complexes, il y a à la fois des pertes d'or et d'argent et l'on ne peut compter sur aucune exactitude dans les résultats.

De plus, le grillage de pareils minerais est une opération extrêmement longue, fort délicate à conduire, et les difficultés de la méthode ne sont pas compensées par des avantages sérieux.

En résumé, la méthode par grillage et fusion réductive conduit à un dosage exact de l'or dans le cas de minerais exclusivement pyriteux; elle ne donne jamais de résultats satisfaisants pour l'argent et enfin elle devient complètement insuffisante pour des recherches précises à effectuer sur des minerais complexes.

2° *Coupellation.*

Principe de la méthode et description de l'outillage. — La *coupellation* est une fusion oxydante à laquelle on soumet, soit le plomb d'œuvre aurifère obtenu par l'un des procédés quelconques que nous venons de décrire, soit quelques alliages d'or, additionnés d'une quantité convenable de plomb pauvre, et qui permet de séparer l'or non seulement du plomb auquel il est associé, mais aussi des métaux étrangers qui l'accompagnent.

On opère sous le moufle (fig. 10) et dans une capsule poreuse, appelée *coupelle* (fig. 11), formée d'os calcinés réduits en poudre et comprimés dans un moule.

Sous l'influence oxydante de l'air et à une température suffisamment élevée, le plomb se convertit en litharge qui fond au rouge et s'élimine peu à peu en pénétrant, à cet état, dans les pores de la coupelle. Tous les métaux sauf ceux de la série noble, sont oxydés également, et les oxydes ainsi formés donnent avec la litharge des composés plus ou moins fusibles qui disparaissent également dans le corps de la coupelle. Lorsque tout le plomb a été transformé en litharge et que celle-ci a été complétement absorbée, tous les métaux précieux restent isolés et forment, au centre de la coupelle, un petit bouton sphérique qu'on recueille avec soin.

On voit, d'après cela, que la coupellation repose sur les quelques faits suivants :

1° L'or, de même que l'argent, est inoxydable à la température de sa fusion et n'est pas sensiblement volatil à cette même température.

2° Tous les autres métaux, en exceptant toutefois ceux de la mine de platine, sont oxydables au-dessous de cette température.

3° La litharge forme avec les oxydes de ces métaux des composés plus ou moins fusibles.

4° La matière poreuse qui constitue la coupelle est perméable à la litharge et aux composés fusibles que cette dernière forme avec les oxydes des autres métaux, mais ne se laisse pas traverser par les métaux fondus et non oxydés.

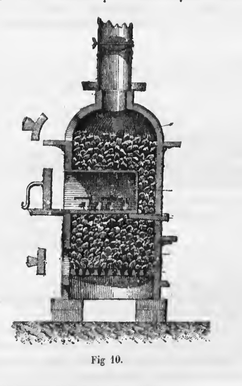


Fig 10.



Fig. 11.

Nous allons actuellement décrire en détail la coupellation d'un plomb d'œuvre, les diverses phases de l'opération, l'influence exercée sur sa marche par la présence des métaux étrangers et enfin les causes de pertes que comporte le procédé.

La coupellation des alliages aurifères, ne constituant qu'un cas très particulier de l'analyse de ces derniers, ne saurait être étudiée ici et sera décrite dans le paragraphe consacré à l'analyse de ces alliages.

Descrition de la coupellation. — Supposons que l'on ait un culot de plomb aurifère d'un poids de 40 grammes environ et ne renfermant que des proportions insignifiantes de métaux étrangers. On fait choix d'une cou-

pelle assez grande pour pouvoir absorber toute la litharge qui proviendra de l'oxydation du plomb d'œuvre et l'expérience a montré qu'à cet effet, il suffit de prendre une coupelle d'un poids un peu supérieur au poids du culot de plomb à coupeller.

La coupelle est introduite dans le moufle sur la sole duquel on a eu soin d'étendre une petite couche d'os calcinés pulvérisés, puis on allume le feu et, lorsque le moufle est au rouge cerise, on introduit rapidement le culot de plomb dans la coupelle. On place sur le devant du moufle quelques charbons ardents, afin d'empêcher l'arrivée de l'air froid sur le métal, et l'on ferme la porte du moufle.

Le plomb fond rapidement, mais en restant couvert dans les premiers instants d'une petite croûte noirâtre qui ne tarde pas elle-même à fondre et à disparaître, en laissant apercevoir la surface brillante du métal sous-jacent : on dit alors que le *bain est découvert*.

On retire les charbons, on laisse la porte du moufle entr'ouverte et c'est à partir de ce moment que commence la période d'oxydation proprement dite. La litharge se montre presque aussitôt sous formes de petites taches circulaires et brillantes qui traversent lentement la surface du bain métallique pour disparaître ensuite dans les pores de la coupelle, des fumées blanches d'oxyde de plomb se produisent en même temps et s'élèvent plus ou moins rapidement vers la voûte du moufle, suivant la température à laquelle on opère.

Cette température doit être réglée avec le plus grand soin : elle ne doit pas être trop élevée, sinon les pertes, par volatilisation, des métaux précieux s'exagèrent ; elle ne doit pas être trop basse, car on s'expose à manquer l'essai. Ce n'est guère que par la pratique qu'on arrive à saisir la température convenable et celle-ci ne saurait s'apprécier à des indices absolument certains. On peut toutefois formuler, à cet égard, les quelques règles générales suivantes. La température est convenable lorsque les fumées plombeuses s'élèvent lentement en serpentant vers la partie supérieure du moufle, que la surface du bain est brillante et qu'enfin il ne se forme point de cristaux de litharge sur les bords de la coupelle.

La température est trop élevée, lorsque le bord de la coupelle devient indistinct et que les fumées plombeuses sont presque invisibles ou qu'elles s'élèvent trop rapidement vers la voûte dn moufle. Il faut, dans ce cas, rapprocher la coupelle de l'ouverture du moufle ou diminuer le tirage du four.

Enfin, la température est trop basse lorsque les fumées sont lourdes, qu'elles s'élèvent trop lentement sans atteindre la voûte du moufle et qu'il se forme sur le pourtour de la coupelle un anneau de cristaux indistincts d'oxyde de plomb : il faut alors pousser la coupelle vers le fond du moufle et activer le feu.

A mesure que l'opération s'avance, l'oxydation fait des progrés et les taches de litharge se multiplient en prenant un mouvement plus rapide. Le bain métallique diminue d'ailleurs progressivement de volume et laisse, en baissant, une trace circulaire rougeâtre sur le bassin de la coupelle ; sa surface devient de plus en plus convexe et acquiert un éclat croissant.

Il faut alors élever la température aussi rapidement que possible, surtout

dans le cas d'alliages très riches, car le plomb diminuant de volume devient proportionnellement de plus en plus riche en or et la fusibilité de l'alliage qu'il forme avec ce métal précieux est par suite de moins en moins grande.

Lorsque l'opération touche à sa fin, les particules brillantes de litharge fondue deviennent de plus en plus grandes; elles prennent un mouvement gyratoire extrêmemement rapide auquel le plomb sous-jacent semble quelquefois lui-même participer, puis elles disparaissent et le bouton perd un instant son éclat, pour se couvrir aussitôt après de bandes vivement irisées qui se meuvent dans tous les sens avec une très grande rapidité. Ces bandes disparaissent à leur tour et le bouton perd de nouveau son éclat, mais, au bout de quelques secondes, les dernières traces de litharge, qui masquent encore le métal précieux, sont absorbées par la coupelle et le bouton d'or apparaît soudain en jetant une vive lumière. Ce phénomène ne dure qu'un instant et le bouton semble de nouveau disparaître. On dit que l'*éclair a passé* et la coupellation est terminée.

On rapproche alors lentement la coupelle de la porte du moufle, de manière que le refroidissement ne s'effectue que graduellement, et on ne retire la coupelle que lorsque le bouton aurifère est entièrement solidifié. Cette précaution permet d'éviter le *rochage*, qui est à la vérité moins à craindre avec les boutons aurifères qu'avec les boutons d'argent, mais qui, cependant, est susceptible de se produire, ainsi que l'a montré Levol, dès que l'or est allié à une quantité suffisante d'argent.

On sait qu'on désigne sous le nom de *rochage* les projections que l'on observe après la coupellation d'un bouton d'argent, lorsqu'on provoque trop rapidement le refroidissement de ce dernier. Samuel Lucas, essayeur à la monnaie de Londres, Chevillot, essayeur à la monnaie de Paris, et Gay-Lussac ont montré successivement que ces projections étaient dues à l'oxygène qu'absorbe l'argent fondu et qui se dégage trop brusquement lorsque le refroidissement du métal précieux n'est pas lentement progressif.

Levol a fait voir ultérieurement que l'argent allié à l'or ne perdait la faculté d'absorber l'oxygène que lorsque la proportion de l'or dans l'alliage dépassait le tiers du poids de l'argent.

Comme les matières aurifères soumises à la fonte plombeuse renferment fréquemment des quantités importantes d'argent et que cet argent passe avec l'or dans le culot de plomb, on voit qu'il est prudent de prendre toujours les précautions nécessaires pour éviter le rochage. D'après quelques chimistes, la présence de 1,5 à 2 % de cuivre dans le bouton aurifère préviendrait complètement ce phénomène, qui n'est d'ailleurs jamais à craindre pour des boutons dont le poids ne dépasse pas 1 centigramme (Rivot).

Le bouton, si l'opération a été bien conduite, présente une surface brillante et régulièrement arrondie et n'adhère que faiblement à la coupelle par sa face inférieure. On le détache avec précaution, à l'aide d'une petite pince spéciale (fig. 12) et on le nettoie parfaitement en le frottant vivement avec un pinceau formé de fils de laiton. Lorsqu'il est bien nettoyé, on le porte sur le plateau d'une balance donnant le dixième de milligramme et on le pèse. Si le bouton n'est formé que par de l'or pur, on a ainsi immédiatement la teneur de la

substance soumise à l'analyse; mais le plus souvent l'or est accompagné par des quantités variables d'argent et parfois aussi par du platine, de l'iridium, du rhodium, et l'analyse ne peut être terminée qu'en appliquant les procédés de la voie humide.

La présence de ces divers métaux est facile à constater au seul aspect du bouton.

C'est ainsi qu'une petite quantité d'argent suffit à donner à l'or une coloration jaune pâle.

C'est ainsi également que quelques millièmes de platine rendent le bouton cristallin et rugueux, et que le rhodium et l'iridium donnent de petites taches noires qu'on ne peut apercevoir qu'à l'aide de la loupe : ces deux derniers métaux provoquent quelquefois le rochage.

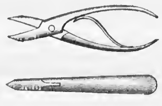


Fig. 12.

Lorsque la coupellation a été mal conduite, on s'en aperçoit également à quelques caractères facilement discernables. Si la surface du bouton est terne au lieu d'être brillante, c'est qu'on a coupellé à une trop haute température, et l'on dit alors que l'*essai a eu trop chaud*. Si l'on n'a pas passé l'éclair à une température suffisamment élevée, l'or peut retenir une certaine quantité de plomb et des traces de métaux étrangers; le bouton est cassant au lieu d'être malléable, et l'on dit que l'*essai a eu trop froid*. Dans ce cas, Van Riemsdyk conseille de coupeller le bouton, à nouveau, avec addition de 10 °/₀ de chlorure de cuivre et une quantité convenable de plomb pauvre : on expulse ainsi les métaux étrangers dont les chlorures sont volatils.

Influence des métaux étrangers sur la marche de la coupellation. — Lorsque le culot de plomb à coupeller renferme des proportions sensibles de fer, de zinc, d'étain, de cuivre, de nickel, de cobalt, d'antimoine et d'arsenic, la coupellation devient plus difficile à conduire; elle est toujours plus longue et les pertes en or sont fréquemment plus grandes que dans le cas d'un plomb d'œuvre ne renfermant que des traces de métaux étrangers.

Ces divers métaux ne sont pas d'ailleurs tous nuisibles au même degré, et nous allons rapidement analyser leur influence respective.

Le *fer* n'exerce une action nuisible que parce que son oxyde ne forme pas avec la litharge un composé suffisamment fusible. Il en résulte que le découvert est long à se faire et que l'oxyde de fer, au lieu d'être entraîné dans les pores de la coupelle, forme sur le pourtour de celle-ci un anneau scoriacé facilement discernable à sa couleur brun-foncé. Cet anneau, si son épaisseur est assez

grande, peut retenir quelques grenailles de plomb et être, par suite, la cause de pertes en métaux précieux. Il faut avoir soin, afin de réduire ces pertes à leur minimum, de ne jamais déplacer la coupelle trop brusquement, afin de ne pas imprimer au plomb fondu des oscillations qui pourraient l'amener en contact avec le bourrelet scoriacé.

Le *zinc*, au début de l'opération, est plus nuisible que le fer. Il se volatilise en effet partiellement, en entraînant toujours une certaine quantité d'or, et brûle au-dessus de la coupelle en donnant une flamme brillante et des vapeurs blanches abondantes. Le reste du zinc s'oxyde rapidement et forme sur le bord de la coupelle un bourrelet scoriacé jaune pâle qui peut retenir quelques grenailles de plomb et entraîner par suite des pertes en métaux précieux.

L'*étain* se comporte comme le fer; il s'oxyde en totalité dès les premiers instants de la coupellation, mais son oxyde, n'étant pas entraîné par la litharge, forme sur la coupelle un anneau scoriacé de couleur grise, qui présente les inconvénients déjà signalés pour les deux métaux précédents.

Le *cuivre* n'exerce pas d'influence fâcheuse sur la marche de la coupellation. Il s'oxyde en effet très facilement et l'oxyde ainsi formé donne avec la litharge un composé très fusible qui est entièrement absorbé par la coupelle et colore celle-ci en violet ou brun foncé. Toutefois, en raison de l'affinité spéciale de l'or pour le cuivre, une partie de ce métal échappe fréquemment à l'oxydation et reste dans le bouton aurifère. L'aspect de ce dernier permet de reconnaître de suite la présence du cuivre. Il affecte en effet une forme très aplatie et n'adhère pas à la coupelle. Il faut, dans ce cas, recommencer la coupellation avec quelques grammes de plomb pauvre et passer l'éclair à une température très élevée. Malgré tous les soins apportés à l'opération, l'or retient encore des traces de cuivre, insignifiantes, il est vrai, mais qu'il est impossible d'enlever complètement par coupellation.

Le *nickel* et le *cobalt* sont plus difficilement oxydables que les métaux précédents, mais leurs oxydes forment, avec la litharge, des composés assez fusibles pour être entraînés dans la coupelle; quelquefois pourtant ils laissent un petit bourrelet de scories vert foncé. En général, ces métaux n'exercent aucune influence appréciable sur la marche de la coupellation.

L'*antimoine* ne gêne pas la coupellation, d'après Rivot, si le culot de plomb ne renferme pas une proportion de ce métal supérieure à 1 % : l'antimoniate de plomb formé dans ce cas, en effet, est facilement entraîné dans la coupelle par la litharge. Si l'antimoine est en proportion plus considérable, il présente au contraire de sérieux inconvénients. Il se volatilise, en partie, dès le début de l'opération, en entraînant une certaine quantité d'or, et donne ensuite une quantité d'antimoniate de plomb trop grande pour qu'elle puisse être entraînée dans la coupelle par la litharge; il se forme un bourrelet jaune pâle de scorie antimoniale et il est bien rare que la coupelle ne se fende pas.

L'opération est donc généralement manquée; aussi, convient-il, de ne passer à la coupellation que les culots de plomb absolument pauvres en antimoine. Si l'on a à coupeller un culot de plomb dont la sonorité fasse supposer la présence d'une quantité notable d'antimoine, il convient d'ajouter une quantité de

plomb pauvre telle que l'antimoniate de plomb puisse être entraîné en totalité dans la coupelle.

L'arsenic présente les mêmes inconvénients que l'antimoine : il se volatilise partiellement en entraînant de l'or et donne, s'il est en quantité notable, un bourrelet scoriacé blanc ou jaune pâle.

Causes de pertes pendant la coupellation. — Les pertes d'or pendant la coupellation sont dues à la volatilisation du métal précieux, à son entraînement, à l'état métallique, dans les pores de la coupelle et, peut-être aussi, à son oxydation partielle.

Les pertes par *volatilisation* ont été mises hors de doute par Makins. Ce chimiste a fait en effet une série d'analyses sur les suies d'un grand nombre de fours d'essai et a trouvé constamment des proportions variables d'or et d'argent, ce dernier métal étant d'ailleurs toujours en quantité prédominante. Les pertes par volatilisation sont néanmoins toujours extrêmement faibles, pourvu qu'on opère sur un culot de plomb exempt de métaux étrangers, de poids modéré, et qu'on règle convenablement la température. Elles augmentent avec le poids du culot de plomb, avec la température et par la présence des métaux étrangers. Ces derniers exagèrent les pertes, tantôt parce qu'ils sont eux-mêmes volatils, tantôt parce qu'ils exigent, pour être entraînés dans la coupelle, une addition de plomb pauvre, et tantôt enfin, pour ces deux raisons à la fois.

Les pertes par *entraînement d'or métallique* dans la coupelle ont été constatées par Rössler, qui s'est assujetti à faire l'analyse d'une série de vieilles coupelles et a toujours constaté dans celles-ci la présence de l'or. Ces pertes, toujours très faibles, augmentent avec le poids du culot de plomb, avec la température et aussi avec le degré de porosité de la coupelle. L'influence de ce dernier facteur est d'ailleurs généralement réduite à son strict minimum, car l'expérience a montré depuis longtemps quel est le degré de compacité qu'il convient d'atteindre dans la fabrication des coupelles pour assurer la bonne marche de la coupellation.

L'oxydation de l'or, en présence de l'acide antimonique et des oxydes de cuivre et de plomb, est signalée par Rivot comme une cause de perte d'or. Nous l'indiquons donc avec lui, bien qu'il ne nous paraisse pas que son existence soit absolument démontrée : car, d'une part, les oxydes d'or ne sont pas très stables, et, de l'autre, il n'a pas été prouvé que ces oxydes, en présence de l'acide antimonique ou des oxydes de plomb et de cuivre, acquièrent une stabilité telle qu'elle leur permette de résister à la haute température à laquelle s'effectue la coupellation.

En résumé, les pertes d'or dues à la coupellation sont toujours extrêmement faibles, pourvu qu'on n'opère que sur des culots de poids modéré et qu'on prenne toutes les précautions nécessaires pour régler convenablement la température.

Lorsque l'or est accompagné par de l'argent, il y a également pendant la coupellation des pertes sur ce dernier métal. Ces pertes sont toujours dues aux mêmes causes, volatilisation, entraînement de l'argent métallique dans les pores de la coupelle et oxydation; mais elles sont beaucoup plus sensibles

pour l'argent que pour l'or. Cela tient à ce que la coupellation pour or devant être conduite à une température plus élevée que celle qui convient pour l'argent, on est placé pour ce dernier métal dans des conditions particulièrement propres à faciliter sa volatilisation et son entraînement dans la coupelle. On voit donc qu'une analyse par voie sèche, conduite spécialement en vue du dosage de l'or, mais effectuée sur une substance également argentifère, ne conduira jamais pour l'argent à une détermination aussi exacte que pour l'or.

b. PROCÉDÉS PAR LA VOIE HUMIDE.

Principes et description générale. — La voie humide, ainsi que nous l'avons déjà dit bien des fois, est seule susceptible d'effectuer la séparation de l'or et de quelques métaux tels que l'argent, le platine, le rhodium, l'iridium, etc., et conduit dans la plupart de ces cas à un dosage très exact du métal précieux.

Elle peut s'appliquer également à la recherche et au dosage de l'or dans les substances riches, mais ne conduit pas, le plus souvent, à des résultats d'une exactitude comparable à ceux que donnerait la voie sèche. Son seul avantage dans ces cas spéciaux est de permettre, non seulement le dosage direct de l'or, mais aussi celui de tous les corps qui l'accompagnent. La voie sèche, au contraire, ne conduit jamais qu'à la seule détermination directe de l'or.

Enfin la voie humide est insuffisante pour la recherche de l'or dans les substances pauvres et elle est même fréquemment impuissante à déceler le métal précieux, tandis que la voie sèche conduit presque toujours, comme nous l'avons vu, à un dosage d'une exactitude suffisante.

En résumé, la voie humide appliquée à la recherche et au dosage de l'or doit être limitée à l'analyse des substances riches dont on veut déterminer la composition complète et à celle des alliages qui échappent aux procédés ordinaires de la voie sèche. Supposons donc que l'on soit dans l'un ou l'autre de ces deux cas et étudions en détail dans quelles conditions la voie humide permettra d'effectuer le dosage de l'or.

On peut, suivant le corps soumis à l'analyse, procéder de deux manières différentes.

1° On profite de l'insolubilité de l'or dans les acides simples et de la solubilité, dans ces mêmes acides, des métaux étrangers qui accompagnent le métal précieux pour entraîner tous ces métaux en dissolution dans une liqueur acide et laisser l'or insoluble. On pèse ce dernier après l'avoir lavé soigneusement et calciné. Cette méthode est notamment applicable à certains alliages d'or et d'argent, et nous aurons, en parlant de l'analyse de ces derniers, à préciser les conditions de son emploi.

2° On amène l'or et tous les métaux qui l'accompagnent, en dissolution dans une eau régale ou dans une liqueur chlorhydrique, et l'on a le choix entre deux procédés de dosage : ou bien on précipite successivement tous les métaux, sauf l'or; on les pèse et on déduit l'or par différence; ou bien on effectue le dosage direct de l'or en le précipitant à l'état métallique.

Le premier procédé n'est jamais à recommander dans les recherches scientifiques. Le deuxième est, au contraire, d'un usage courant, et nous allons montrer comment on peut effectuer la précipitation de l'or et son dosage dans les meilleures conditions possibles.

Pour précipiter l'or de ses dissolutions, on a généralement recours aux quatre méthodes suivantes :

Précipitation par le sulfate de protoxyde de fer;
Précipitation par l'acide oxalique;
Précipitation par l'hydrogène sulfuré;
Précipitation par addition de sulfhydrate d'ammoniaque et décomposition du sulfosel formé par l'acide chlorhydrique.

Nous allons successivement décrire chacune de ces quatre méthodes, en insistant sur les précautions qu'elles exigent, sur les erreurs que comporte leur emploi et sur les raisons qui doivent guider le chimiste dans le choix de l'une quelconque d'entre elles.

Précipitation par le sulfate de protoxyde de fer. — Description. — La réduction de l'or par le sulfate ferreux ne peut être obtenue qu'en liqueur chlorhydrique concentrée. Si donc l'or est en dissolution dans l'eau régale, ce qui est le cas le plus fréquent, il faut commencer par expulser la totalité de l'acide azotique en portant la liqueur à l'ébullition et en ajoutant progressivement de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Dans la liqueur concentrée et fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique, on ajoute un grand excès de sulfate de protoxyde de fer, puis on abandonne la liqueur au repos pendant deux jours dans une enceinte maintenue à une température de 40° environ.

L'or se précipite ainsi sous forme d'une poudre brune, extrêmement divisée, mais faiblement adhérente aux parois du vase.

La précipitation de l'or, après cette première opération, peut être complète, mais elle n'est fréquemment que partielle. Pour s'en assurer, on décante la solution claire, on l'additionne de sulfate ferreux et on la maintient pendant 24 heures à une température voisine de 50°. S'il ne se produit aucun précipité, on peut être assuré que tout l'or a bien été réduit dans la première liqueur. Si l'on observe, au contraire, la formation d'un nouveau dépôt, on décante la solution claire et l'on constate, comme pour la première liqueur, si, sous l'action du sulfate ferreux, elle abandonne de l'or métallique.

On répète la même opération jusqu'à ce que l'on arrive à une liqueur décantée qui, sous l'action du sel ferreux, ne donne plus aucun précipité : d'après Rivot, on est quelquefois conduit à effectuer ainsi cinq ou six essais successifs.

Quoi qu'il en soit, une fois l'or entièrement précipité, on lave chacun des dépôts partiels, par décantation, avec de l'eau faiblement acidulée par de l'acide chlorhydrique, et on reçoit tous les précipités sur un filtre taré. On achève de laver avec de l'eau pure, on sèche à 100° et on pèse. On obtient

ainsi, par l'augmentation de poids du filtre, le poids de l'or métallique.

On peut encore peser ce dernier sous forme de bouton en opérant de la façon suivante. On détache, aussi bien que possible, le métal du filtre, on brûle ce dernier, on réunit les cendres à l'or détaché en les enveloppant d'une feuille de plomb pauvre, on passe à la coupelle et on pèse le bouton d'or ainsi obtenu.

Causes de pertes. — La principale cause de perte dans le procédé que nous venons de décrire, provient de l'état pulvérulent des précipités d'or métallique. On est toujours exposé, en effet, avec de pareils précipités à laisser échapper de l'or métallique pendant les lavages et la filtration.

Il y a également des pertes d'or au début de l'opération lorsqu'on expulse l'acide azotique par ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique : des quantités appréciables de chlorure d'or sont ainsi entraînées par volatilisation.

Il est donc bien difficile d'apprécier dans quelle mesure on peut compter sur l'exactitude des résultats obtenus dans la précipitation de l'or par les sels ferreux; il faut une très grande habileté de la part de l'opérateur pour s'affranchir, partiellement au moins, des causes d'erreur que nous avons signalées et pour diminuer ainsi l'incertitude dont sera toujours affecté le résultat final du dosage.

Précipitation par l'acide oxalique. — Description de l'opération. — La réduction de l'or par l'acide oxalique ne se fait complètement, d'après H. Rose, que dans une liqueur faiblement chlorhydrique. Nous supposerons donc que la dissolution d'où l'on doit précipiter le métal précieux ne renferme que de petites quantités d'acide chlorhydrique.

Si elle contenait de l'acide azotique, il faudrait expulser ce dernier, en opérant comme il a été indiqué plus haut à propos du sulfate de protoxyde de fer, et en ayant soin, l'opération une fois terminée, d'étendre la liqueur d'une quantité d'eau suffisante.

Dans la dissolution, faiblement acide, on ajoute de l'acide oxalique en assez grand excès et l'on chauffe pendant 48 heures, à une température comprise entre 50 et 60°.

L'or se précipite en écailles jaunes, douées de l'éclat métallique, et en même temps il se dégage de l'acide carbonique. On décante la liqueur claire et, comme elle peut encore tenir de l'or en dissolution, on s'en assure en l'additionnant d'acide oxalique et en la maintenant, pendant 24 heures au moins, à une température de 80°.

Si l'on obtient un nouveau précipité, on procède à une nouvelle vérification sur la liqueur décantée provenant de cette opération, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'acide oxalique ne provoque plus de précipitation dans la dernière liqueur obtenue par décantation.

On réunit tous les précipités, on les lave par décantation, on les fait passer sur un filtre taré, on sèche à 100° et l'on pèse. On peut encore peser l'or à l'état de bouton, comme il a été déjà indiqué plus haut.

Causes de pertes. — Le dosage de l'or par l'acide oxalique est plus exact que celui que l'on obtient lorsqu'on fait usage du sulfate de protoxyde de fer. Cela tient à ce que le précipité d'or n'est pas divisé comme celui que donne le sel ferreux et que, par suite, les lavages et la filtration peuvent s'effectuer sans perte de métal.

Toutefois la réduction par l'acide oxalique n'est pas sans offrir parfois quelque incertitude ou difficulté. C'est ainsi que lorsque la liqueur renferme une proportion un peu élevée d'acide chlorhydrique, il devient impossible de précipiter la totalité de l'or. La réduction n'a lieu que par l'addition d'une grande quantité d'eau et à la suite d'une ébullition prolongée de la liqueur additionnée d'un grand excès d'acide oxalique : encore n'est-on jamais bien sûr que la précipitation soit complète. Les chlorures alcalins ont les mêmes inconvénients que l'acide chlorhydrique, lorsqu'ils sont en forte proportion dans la liqueur. La présence des acides sulfurique et phosphorique n'exerce pas, d'après H. Rose, la même influence fâcheuse et n'empêche pas la réduction de l'or par l'acide oxalique, pourvu qu'on opère en liqueur concentrée et à l'ébullition. D'après le même auteur, les oxalates alcalins et en particulier les oxalates neutres, provoquent la réduction de l'or bien plus rapidement que l'acide oxalique libre. La réduction commence déjà à la température ordinaire et se continue pendant plusieurs heures, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Il semble donc que l'emploi d'un oxalate alcalin neutre pourrait se substituer avantageusement à celui de l'acide oxalique ; mais des expériences permettant de fixer les conditions de cet emploi n'ont pas encore été faites, à notre connaissance.

Précipitation par l'hydrogène sulfuré. — **Description de l'opération.** — On peut encore précipiter l'or de ses dissolutions à l'état de sulfure en faisant passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique.

Si la dissolution renferme de l'acide azotique, on expulse ce dernier, comme il a été déjà dit, puis, dans la liqueur franchement chlorhydrique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure est recueilli immédiatement, puis lavé, séché et calciné dans un creuset de porcelaine ou de platine ; on obtient ainsi un résidu d'or métallique qu'on pèse (Rose).

On peut encore, après avoir séché le précipité, le séparer du filtre, brûler ce dernier, réunir les cendres à la partie séparée en les enveloppant d'une feuille de plomb et passer le tout à la coupelle ; on obtient ainsi un bouton d'or métallique dont on détermine le poids.

Causes de pertes. — D'après Rivot, il n'est guère possible de doser l'or exactement en le précipitant à l'état de sulfure, à cause des difficultés qu'on éprouve à recueillir en totalité le précipité sur le filtre. Nous dirons cependant que ce procédé est fréquemment employé par les chimistes pour séparer l'or des métaux non précipitables en solution acide par l'hydrogène sulfuré et qu'il paraît donner entre leurs mains des résultats satisfaisants.

Précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque. — Description de l'opération. — Ce procédé n'est guère qu'une variante du précédent, et n'est employé que pour séparer l'or des métaux qui ne forment pas de sulfosels solubles. On fait passer dans la liqueur aurifère un courant rapide d'hydrogène sulfuré, et on sature progressivement par de l'ammoniaque. L'or reste dissous à l'état de sulfosel, tandis que d'autres métaux (plomb, cuivre, argent), s'ils existent dans la liqueur, précipitent à l'état de sulfures. S'il y a formation d'un précipité de sulfures, on décante la liqueur claire, et on lave les sulfures avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque. On réunit les eaux de lavage à la liqueur claire tenant l'or en dissolution, et on précipite le métal précieux en décomposant le sulfosel par de l'acide chlorhydrique étendu. Le précipité de sulfure d'or ainsi obtenu est accompagné d'une assez grande quantité de soufre libre; on le lave avec soin par décantations successives, afin de dissoudre tous les sels ammoniacaux dont il est imprégné, on le jette sur un filtre, on le sèche, on le détache du filtre, on brûle ce dernier, on réunit les cendres à la partie séparée en les enveloppant d'une feuille de plomb pauvre et on passe le tout à la coupelle. On obtient alors ainsi un bouton d'or métallique qu'on pèse.

Causes de pertes. — Elles sont les mêmes que dans la précipitation par l'hydrogène sulfuré et proviennent de la lenteur que met le précipité à se rassembler et des difficultés du lavage.

C. PROCÉDÉS PAR LA VOIE MIXTE.

Définition. — On désigne en chimie, sous le nom de *procédés par voie mixte*, tous les procédés qui relèvent à la fois de la voie humide et de la voie sèche.

A ce titre, on peut dire que toute matière aurifère est presque toujours analysée par un procédé de la voie mixte, car il est peu d'essai par voie sèche qui ne se termine par une opération par voie humide et réciproquement une analyse par voie humide se termine fréquemment par une coupellation.

Toutefois, dans la docimasie de l'or, on a réservé le nom de *procédé mixte* à un procédé plus spécialement applicable aux minerais aurifères complexes et qui permet toujours d'effectuer dans ceux-ci une séparation et un dosage rigoureux de l'or et de l'argent.

Rivot a indiqué dans son traité de docimasie l'emploi d'un *procédé mixte* pour l'analyse des minerais argentifères complexes, mais l'a déclaré inapplicable aux minerais aurifères. C'est ce procédé qui, repris et modifié par MM. Cumenge et Fuchs, est susceptible aujourd'hui d'être appliqué aux minerais aurifères complexes et d'effectuer en toute rigueur, la séparation de l'or et de l'argent contenus dans ces minerais.

La méthode consiste à soumettre la substance à analyser à une fonte pour matte, en l'additionnant d'un cuivre gris antimonial. Tout l'or se trouve ainsi

concentré dans un antimonio-sulfure formant au plus le dixième du poids primitif de la matière.

Cet antimonio-sulfure est additionné de litharge, puis attaqué par de l'eau régale chlorhydrique. On ajoute un peu d'acide tartrique et on étend la liqueur d'eau bouillante.

Tout l'or reste en dissolution dans la liqueur à la faveur de l'antimoine et de l'acide tartrique ; tout l'argent, au contraire, se dépose à l'état de chlorure par refroidissement de la liqueur. On filtre, on lave à l'eau froide le précipité de manière à entraîner tous les chlorures solubles, puis on cherche l'or dans la liqueur et l'argent dans le précipité.

MM. Cumenge et Fuchs ont constaté que les réducteurs qui donnaient les meilleurs résultats pour la précipitation de l'or dans une liqueur renfermant ainsi du tartrate d'antimoine, étaient soit l'acide sulfureux, soit l'hypophosphite de soude, ajouté en très petite quantité. L'or métallique précipité est recueilli sur un filtre, puis séché, calciné et passé à la coupellation.

Quant à l'argent, on l'extrait du précipité par une fonte plombeuse suivie de coupellation.

Avantages et inconvénients du procédé mixte. — L'exactitude rigoureuse de la méthode précédente a été vérifiée par synthèse par MM. Fuchs et Cumenge; on peut donc considérer le procédé mixte comme susceptible d'être appliqué dans toute recherche scientifique faite sur une substance aurifère, en vue de la détermination exacte des métaux précieux.

Il nous paraît plus spécialement indiqué pour la recherche et le dosage de l'or et de l'argent dans les minerais aurifères complexes.

Nous avons montré, en effet, que les méthodes décrites précédemment et appliquées à l'analyse de ces minerais ne conduisaient jamais à un dosage rigoureux des métaux précieux : la méthode par voie mixte vient donc combler une lacune regrettable dans la docimasie de l'or et présente le double avantage de conduire, avec exactitude, au dosage séparé de l'or et de l'argent.

Le seul inconvénient du procédé est d'exiger dans le laboratoire la préparation de cuivres gris artificiels, absolument exempts de métaux précieux.

d. DOSAGE COLORIMÉTRIQUE.

A. Carnot a montré dans de récentes expériences qu'en faisant agir des réducteurs sur des sels d'or très étendus, on obtient des dissolutions roses ou pourpres qu'il considère, les unes comme des sels de protoxyde d'or, les autres comme des sels doubles de protoxyde d'or et de sesquioxyde de fer. En particulier, la coloration rose qui se produit en présence de l'arséniate de fer est extrêmement sensible et peut servir, par un procédé colorimétrique, à la recherche de très petites quantités d'or.

Cette recherche comprend deux opérations : 1° Préparation de dissolutions de titre connu; 2° comparaison de la liqueur à examiner avec les liqueurs titrées.

Pour préparer les dissolutions titrées, on verse dans une fiole une solution neutre de chlorure d'or étendue contenant une dose connue d'or ; on y ajoute lentement quelques gouttes d'acide arsénique, 2 ou 3 gouttes de perchlorure de fer et autant d'acide chlorhydrique.

Si la liqueur n'était pas acidulée, il se formerait un dépôt floconneux pourpre; si elle était trop acide ou si l'on ajoutait trop vite les réactifs, la réaction ne réussirait pas et l'on n'apercevrait qu'une coloration bleue faible. On ajoute de l'eau distillée de façon à amener le volume du liquide à 100 centimètres cubes; on y jette une pincée de zinc en poudre et on agite la fiole. Il se produit une coloration qui varie du rose clair au pourpre, suivant la quantité d'or, contenue. La dissolution ainsi colorée est parfaitement limpide, peut être filtrée sans se décolorer et peut se conserver longtemps sans altération. On prépare un certain nombre de ces liqueurs, en faisant varier la proportion d'or, et l'on peut ainsi établir une échelle de teintes jusqu'à une solution contenant 1 milligramme d'or : une plus grande quantité donne une couleur trop intense.

On traite de même, dans une fiole semblable, la dissolution aurifère à examiner, et l'on compare à la série précédente, devant une feuille de papier blanc. On peut ainsi apprécier un dixième de milligramme d'or dans une dissolution de 100 centimètres cubes.

e. PROCÉDÉS PYROGNOSTIQUES.

Les essais pyrognostiques, que l'on applique, avec tant de succès, au laboratoire pour la recherche rapide de quelques métaux communs, sont loin de présenter les mêmes avantages pour la recherche des métaux précieux et de l'or en particulier.

Les caractères de ce métal au tube fermé et au tube ouvert sont nuls; sur le charbon on obtient un globule d'or métallique et avec le borax on peut apercevoir, dans la perle, quelques parcelles d'or métallique.

Mais ces caractères sont extrêmement incertains, si l'on songe que, d'une part, on opère toujours sur un poids très réduit de la matière aurifère et que, de l'autre, cette matière ne renferme souvent que des quantités insignifiantes de métal précieux.

La coupellation au chalumeau est la seule opération qui permette de déceler rapidement et même de doser l'or dans une substance aurifère, mais on ne voit pas l'avantage qu'il y aurait à procéder au laboratoire à une coupellation au chalumeau, lorsque la coupellation ordinaire, effectuée au four à moufle, conduit presque aussi rapidement à des résultats certainement plus exacts. Les essais pyrognostiques ne sont donc pas à recommander, au laboratoire, pour des recherches rapides faites spécialement en vue de l'or. Ces essais conservent, au contraire, toute leur valeur lorsqu'il s'agit de reconnaître les métaux ou métalloïdes qui accompagnent fréquemment le métal précieux. C'est ainsi que le plomb, le bismuth, le cuivre, le fer, le nickel, le cobalt, le vanadium, le soufre, l'arsenic, l'antimoine, le tellure, le sélénium, qui sont les compagnons ordinaires de l'or, possèdent des caractères pyrognostiques très sensibles qui

permettent de constater la présence de ces corps, même lorsqu'ils sont en proportions extrêmement faibles.

Il ne nous appartient pas de nous étendre davantage sur ces caractères, que nous aurons d'ailleurs l'occasion de signaler lorsque nous parlerons des espèces minérales aurifères; mais il convenait d'indiquer ici que les procédés pyrognostiques, s'ils ne conduisent qu'à des résultats incertains en ce qui concerne le dosage et la recherche de l'or, deviennent au contraire précieux pour le chimiste en lui permettant de constater rapidement la présence des corps étrangers associés à l'or et, par suite, de diriger ultérieurement ses recherches analytiques vers le dosage de ces corps.

f. PROCÉDÉS SPECTROSCOPIQUES.

Les procédés spectroscopiques, d'une délicatesse si merveilleuse lorsqu'il s'agit de déceler des traces impondérables de thallium, sodium, lithium, sont loin de posséder la même sensibilité pour tous les métaux. Pour l'or, en particulier, lorsqu'il est en faible quantité, les réactions spectrales ne permettent pas de reconnaître le métal précieux avec une certitude égale à celle que comporte l'emploi des procédés par voie sèche.

La manière d'opérer pour reconnaître l'or spectroscopiquement est d'ailleurs fort simple. On attaque la matière aurifère, réduite en poudre fine, par l'eau régale; on chasse l'acide azotique, on verse la dissolution dans un appareil à étincelles et on fait éclater l'étincelle d'induction à la surface de la liqueur. On peut encore porter une goutte de la dissolution dans la flamme d'un bec de Bunsen et examiner celle-ci au spectroscope.

Dans l'*étincelle d'induction*, ainsi que nous l'avons déjà dit, on obtient un spectre à raies étroites, contenant cependant tout ou partie des bandes nébuleuses et des raies un peu nébuleuses qui s'observent très distinctement à la flamme du gaz. Plus l'étincelle est courte, plus les raies étroites sont développées relativement aux bandes nébuleuses et aux raies un peu nébuleuses.

Les *raies étroites* les plus caractéristiques du spectre électrique de l'or sont, en mettant à la division 100 du micromètre la raie caractéristique du sodium :

En 1re ligne	α 101.64	$\lambda = 583.6$	
	β 89.95	$\lambda = 627.8$	
En 2e ligne	γ 145.72	$\lambda = 479.3$	Cette raie passe en 1re ligne quand l'étincelle est forte.
	δ 123.41	$\lambda = 523.0$	
	ε 131.05 .	$\lambda = 506.3$	
En 3e ligne	ς 107.30	$\lambda = 565.8$	

Dans la flamme du gaz, le chlorure d'or se réduit partiellement à l'état métallique, mais la fraction volatile donne, pendant de courts instants, un beau spectre formé de bandes nébuleuses, presque étroites. On ne voit pas les raies fines du spectre électrique.

Les raies les plus caractéristiques du chlorure d'or chauffé dans la flamme du gaz sont :

En 1re ligne :	Bande α_1 portant les raies	118.42	$\lambda = 554.8$
		119.95	$\lambda = 551.1$
	Bande α_2 portant les raies	122.80	$\lambda = 524.4$
		124.30	$\lambda = 521.0$
En 2e ligne :	Bande β_1 portant la raie	114.22	$\lambda = 545.8$
	Bande β_2 portant les raies	126.65	$\lambda = 515.8$
		128.10	$\lambda = 512.5$
En 3e ligne :	Bande γ dont le milieu apparent est à.	109.25	$\lambda = 560.0$
	Bande δ portant les raies.	130.25	$\lambda = 508.0$
		132.00	$\lambda = 544.0$

La Planche 1 donne une reproduction en couleur du spectre de l'or dans l'étincelle d'induction et dans la flamme du gaz.

Nous ferons observer, en terminant, que si la méthode spectroscopique ne s'impose pas dans les recherches d'or par une sensibilité spéciale, elle n'en est pas moins utile dans l'examen des composés aurifères, parce qu'elle peut permettre de reconnaître la présence d'un métal qu'on ne cherchait pas et qui aurait échappé aux procédés ordinaires de la chimie.

g. PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES.

La précipitation de l'or de ses dissolutions peut être faite aisément par l'électrolyse. La décomposition du chlorure, par exemple, s'effectue avant que la *différence de potentiel* aux deux bornes du voltamètre employé atteigne un *volt*. Cette propriété permet de séparer aisément de petites quantités d'or dans des dissolutions de chlorures contenant tous les métaux qui dégagent plus de chaleur que l'or en se combinant avec le chlore, uotamment le cuivre, le plomb, le fer, etc.

On peut employer, pour effectuer la séparation, un appareil électrolytique ordinaire à cône de platine, ou l'appareil de M. Riche, etc.; il est toutefois prudent, si l'on opère en présence de chlorures, de remplacer par une tige de charbon de cornue le pôle positif en platine, de l'appareil. Ce dernier serait en effet attaqué par le chlore dégagé par l'électrolyse.

Afin de pouvoir séparer ultérieurement le dépôt d'or du support de platine de l'appareil, on a soin de recouvrir ce dernier d'un mince dépôt d'argent ou de cuivre, avant de l'employer dans la recherche de l'or (Luckow).

On opère donc de la manière suivante pour rechercher les métaux précieux dans un minerai, ou un alliage cuivreux dans lequel on soupçonne la présence de l'or, par l'électrolyse : on attaque par l'eau régale, après grillage si la composition du minerai l'exige ; puis on chasse, par évaporation à sec, l'excès d'acide. On dissout par l'eau chaude les chlorures solubles formés, en acidu-

lant légèrement la liqueur par quelques gouttes d'acide sulfurique. La liqueur filtrée est soumise à l'électrolyse, avec un appareil monté conformément aux recommandations qui précèdent, et dans un vase chauffé au bain-marie à 50-60 degrés, température nécessaire pour que le dépôt d'or soit adhérent. On emploie un seul élément Bunsen. On doit retirer le cône de platine de la dissolution en laissant toujours passer le courant, pour éviter l'attaque de l'or par le chlore dissous dans la liqueur.

Le dépôt d'or ne peut pas être pesé avec sécurité sur le cône de platine, à cause de l'oxydation ou de la dissolution partielle possible de la couche d'argent ou de cuivre que l'on a dû employer, et du dépôt avec de l'or des autres métaux précieux de la liqueur. Il vaut donc mieux détacher l'or de son support en lavant ce dernier à l'acide azotique, recueillir le précipité d'or et le peser avec les précautions ordinaires.

B. *RECHERCHE DE L'OR COMBINÉ ET DE SON ÉTAT CHIMIQUE.*

Les espèces minérales variées, pyrites, blende, galène, mispickel, cuivre gris, polybasites, etc., etc., qui accompagnent fréquemment l'or dans les quartz aurifères filoniens, renferment elles-mêmes des quantités variables de métaux précieux, et l'on a remarqué depuis longtemps que, soumises au traitement par amalgamation en même temps que les quartz, elles cèdent tantôt la totalité de leur or au mercure, tantôt au contraire le retiennent avec une énergie telle que, même après un grillage soigné, l'amalgamation ne parvient à leur enlever que des proportions insignifiantes du métal précieux.

Pour expliquer cette anomalie, on a admis, dès le début, mais sans en faire autrement la preuve, que l'or est à l'*état natif* dans les minéraux qui l'abandonnent par amalgamation et qu'il est à l'état de combinaison stable dans ceux qui, dans les mêmes circonstances, n'en cèdent que des proportions insignifiantes.

C'est dans ces errements qu'on a proposé et qu'on emploie encore le procédé suivant pour séparer l'or natif de l'*or combiné* dans un minerai quelconque. On broie le minerai aussi finement que possible, on le fait passer au tamis de soie et sur la portion tamisée on prélève une prise d'essai d'un poids variable avec la teneur présumée du minerai. La prise d'essai est placée dans un têt en fer et additionnée d'eau jusqu'à consistance pâteuse, puis on ajoute le mercure et on triture soigneusement à l'aide d'une petite palette en bois. La trituration doit amener successivement en contact avec le mercure les diverses parties de la matière à essayer : de temps en temps, on ajoute une petite quantité d'eau et, au bout de 2 heures au moins et de 4 heures au plus, l'amalgamation peut être considérée comme terminée.

Le mercure est recueilli, lavé, puis filtré à travers une peau de chamois.

L'amalgame formé reste dans l'intérieur de la peau ; on le recueille, on le distille, puis on coupelle l'or obtenu et on le pèse. Si l'or était associé à de l'argent, on séparerait les deux métaux et on pèserait l'or métallique résultant

de cette opération. Du résultat ainsi obtenu on déduit la teneur en or natif du minerai ; un essai ordinaire par voie sèche donne l'or total et la différence entre le poids de ce dernier et celui de l'or natif donne le poids de l'or combiné.

Telle est la méthode généralement employée dans les laboratoires pour séparer l'or libre de l'or combiné. Elle repose sur les deux hypothèses suivantes : 1° L'or qui échappe à l'amalgamation se trouve dans le minerai à l'état combiné; 2° La combinaison dans laquelle le métal précieux est engagé est stable en présence du mercure. La méthode proposée ne peut donc être acceptée que si l'on démontre, d'une part, que l'or existe bien dans le minerai à un état chimique déterminé, et si l'on prouve de l'autre, par des expériences directes, que dans cet état le métal précieux échappe à l'action du mercure.

Malheureusement la recherche de l'état chimique de l'or est extrêmement difficile et n'a reçu jusqu'à présent aucune solution satisfaisante : les savants qui se sont occupés de la question des *minéralisateurs* de l'or sont, cependant, arrivés à cet égard à quelques conclusions, qui ne nous paraissent d'ailleurs pas rigoureusement démontrées.

C'est ainsi que Daintree, en traitant des pyrites aurifères par du sulfhydrate d'ammoniaque et constatant qu'une certaine quantité d'or était entraînée en dissolution, en a conclu que l'or se trouvait dans ces pyrites à l'état de sulfure.

Chapman admet que dans les mispickels aurifères du North-Hastings l'or est à l'état d'arséniure, et Designolle, se fondant sur des réactions obtenues à l'aide du bichlorure de mercure, déclare que l'or inamalgamable des minerais complexes est combiné soit à l'antimoine, soit au tellure, mais jamais au soufre ou à l'arsenic.

Nous-mêmes, en faisant une série d'analyses sur les pyrites de Grass-Valley et du Callao, avons remarqué qu'il y avait proportionnalité entre la teneur en or et celle en antimoine, et nous en avons conclu que, dans ces minerais, l'antimoine était le minéralisateur de l'or et qu'il fallait attribuer à une combinaison quaternaire inamalgamable du soufre, de l'antimoine, du fer et de l'or, le fait de la résistance à l'amalgamation directe de certaines pyrites aurifères.

Ces diverses conclusions, en admettant qu'elles soient toutes exactes au même degré, montrent que l'or dans un minerai complexe peut exister à l'état de sulfure, de tellurure, d'arséniure ou d'antimoniure, mais elles ne permettent pas de définir d'une manière précise la combinaison dans laquelle le métal précieux se trouve engagé. En tout cas, il est facile de montrer que l'hypothèse d'une combinaison binaire de l'or avec ses divers minéralisateurs ne suffirait pas à expliquer l'impossibilité d'enlever par amalgamation, à certains minerais, tout le métal précieux qu'ils renferment.

Les expériences de W. Skey et de Cosmo Newberry d'une part et celles de Th. Egleston de l'autre ont montré en effet que les alliages d'or et d'antimoine ou d'or et d'arsenic ne résistent pas à l'action du mercure et donnent, lorsqu'on les triture avec ce métal, de l'amalgame d'or avec mise en liberté de l'antimoine ou de l'arsenic.

Le sulfure d'or, d'après W. Skey et Th. Egleston, résiste au contraire nettement à l'action du mercure, mais si l'on songe que les minerais réfractaires à l'amalgamation le sont encore fréquemment après un grillage soigné et si on se rappelle l'instabilité du sulfure d'or, il devient difficile de croire que la présence seule de ce dernier prévient l'amalgamation.

Le tellurure d'or résiste également à l'action du mercure et de plus on le trouve nettement cristallisé dans la nature, mais la présence du tellure est loin d'avoir été constatée dans tous les minerais complexes, ce n'est donc pas à cette présence qu'il faut attribuer, dans la grande majorité des cas, l'impossibilité d'amalgamer la totalité de l'or contenu.

Doit-on conclure de ce qui précède qu'il ne faut pas chercher dans une combinaison de l'or la cause qui prévient l'amalgamation totale du métal précieux renfermé dans un minerai complexe? Nous ne le pensons pas et, si l'on songe à l'affinité spéciale de l'or pour le cuivre, le plomb, le bismuth, l'argent et à la facilité avec laquelle les sulfure, arséniure et antimoniure du métal précieux forment des sels multiples, il n'est nullement impossible que, dans les minerais réfractaires à l'amalgamation, l'or existe à l'état d'un composé complexe stable sous l'action de la chaleur et sur lequel le mercure n'aurait aucune action.

On peut invoquer en faveur de cette interprétation la série des expériences entreprises par M. Cumenge, expériences dans lesquelles il a soumis à l'amalgamation des cuivres gris aurifères antimoniaux, des pyrites de fer aurifères antimoniales, tous deux artificiels et dans lesquels l'or ainsi introduit par voie de fusion s'est montré réfractaire à l'action du mercure.

Nous devons d'ailleurs, pour être complets, mentionner une autre interprétation donnée par Th. Egleston. Cet auteur admet que l'or qui échappe à l'amalgamation est à l'état de particules métalliques recouvertes d'une mince pellicule de corps étrangers qui prévient ainsi tout contact avec le mercure et par suite l'amalgamation elle-même.

L'existence de ce *vernis protecteur* a été constatée d'une façon indubitable sur des pépites provenant de quelques placers, mais elle n'a jamais été vérifiée dans le cas de minerais complexes et ne saurait, par suite, jusqu'à nouvel ordre, être acceptée comme la raison générale de l'impossibilité d'enlever par amalgamation, à ces minerais, la totalité de l'or qu'ils contiennent.

Quoi qu'il en soit, en nous plaçant au point de vue spécial de l'essai d'un minerai par amalgamation, il reste démontré que cet essai ne donne pas nécessairement l'or libre contenu dans ce minerai, une partie de l'or combiné pouvant être, en effet, entraînée à l'état d'amalgame et une partie de l'or libre pouvant échapper à l'action du mercure par suite de la présence d'une pellicule protectrice.

L'essai au mercure d'un minerai quelconque n'a donc aucune valeur scientifique, mais nous ferons observer que dans les usines il conservera toujours une grande importance, car il donne la proportion d'*or amalgamable* contenu dans le minerai et permet, par suite, de prévoir le rendement industriel de ce dernier dans un traitement par amalgamation simple.

II. APPLICATION DES MÉTHODES GÉNÉRALES DE RECHERCHE ET DE DOSAGE DE L'OR A L'ANALYSE DES SUBSTANCES AURIFÈRES.

Nous allons actuellement montrer comment les méthodes générales de recherche et de dosage de l'or, que nous avons exposées plus haut, peuvent s'appliquer à l'analyse des substances aurifères que l'on rencontre soit dans l'industrie, soit dans la nature.

Nous exposerons d'abord les procédés de séparation de l'or et des divers éléments auxquels on le rencontre associé, nous montrerons ensuite l'application de ces procédés à l'analyse scientifique des produits d'art ainsi qu'à celle des minéraux et minerais aurifères. Cette deuxième partie de la docimasie scientifique de l'or comprendra donc les trois paragraphes suivants :

A. — Séparation de l'or d'avec les métalloïdes et les métaux auxquels on le rencontre associé.

B. — Analyse scientifique des produits d'art.

C. — Analyse scientifique des minéraux et minerais d'or.

A. *SÉPARATION DE L'OR D'AVEC LES MÉTALLOIDES ET LES MÉTAUX.*

La séparation de l'or d'avec les métalloïdes et les métaux, auxquels on le rencontre habituellement associé, peut toujours s'effectuer par l'une des méthodes générales que nous avons décrites précédemment. Le choix de la méthode est nécessairement déterminé par la nature des éléments qui accompagnent le métal précieux, et nous avons déjà suffisamment insisté sur les avantages et désavantages de chaque méthode ainsi que sur les raisons qui doivent guider le chimiste dans le choix de l'une quelconque d'entre elles, pour qu'il nous paraisse utile de revenir ici sur ces considérations générales : nous nous bornerons dans chaque cas particulier à indiquer des procédés qui paraissent donner les meilleurs résultats.

Nous supposerons d'ailleurs dans ce qui suit qu'on a non seulement en vue le dosage du métal précieux, mais aussi celui des corps qui l'accompagnent, et nous rappellerons que dans ce cas la voie sèche conduit rarement au résultat voulu et que, le plus souvent, c'est à la voie humide seule ou associée à la voie sèche que l'on doit avoir recours.

Or et arsenic. — On a rarement à séparer l'or de l'arsenic, toutefois ces deux corps forment des combinaisons définies et on les rencontre également associés dans ces minerais complexes dont nous avons parlé antérieurement (p. 115); il ne sera donc pas inutile d'indiquer ici quels sont les procédés de

séparation qui peuvent leur être appliqués ; nous examinerons successivement les divers cas qui peuvent se présenter :

1° Supposons que l'or et l'arsenic soient en dissolution dans une liqueur régale.

On expulse l'acide azotique par ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique en prenant toutes les précautions que nous avons déjà indiquées (p. 128). L'or précipité est lavé avec soin, séché, coupellé et finalement pesé.

L'arsenic est tout entier en dissolution dans la liqueur chlorhydrique. On neutralise celle-ci par l'ammoniaque, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, puis on décompose le sulfo-sel d'arsenic ainsi formé par de l'acide chlorhydrique étendu, en évitant d'employer un excès d'acide, l'arsenic précipite à l'état de sulfure en entraînant une certaine quantité de soufre libre ; on chauffe vers 50 ou 60°, on décante la liqueur claire en la faisant passer sur un filtre taré, on lave le précipité par décantation avec de l'eau tiède en faisant passer toutes les liqueurs décantées sur le même filtre et finalement on jette le précipité sur ce filtre. On achève le lavage sur ce dernier, de manière à enlever la totalité des sels ammoniacaux, puis on sèche à 100° et on pèse. On a ainsi le poids du soufre et du sulfure d'arsenic. On prélève 1 gramme sur ce précipité, on le dissout dans une dissolution concentrée de potasse pure, en chauffant à 100 degrés, on fait arriver dans la liqueur ainsi formée un courant de chlore qui transforme le soufre et l'arsenic en acides sulfurique et arsénique, et on dose le soufre en précipitant, suivant le procédé connu, l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. On connait ainsi le poids du soufre contenu dans 1 gramme de précipité ; par différence, on en déduit le poids de l'arsenic et un simple calcul de proportion donne le poids de ce métalloïde contenu dans le précipité total.

2° Supposons qu'il s'agisse d'une combinaison d'or et d'arsenic, d'un arséniure d'or en d'autres termes.

On en prend un poids déterminé, 2 grammes par exemple, et on l'attaque par l'eau régale. Lorsque la dissolution est complète, on procède au dosage de l'or et de l'arsenic dans la liqueur, comme il vient d'être indiqué.

On peut aussi broyer finement l'arséniure et l'attaquer par le chlore gazeux dans l'appareil représenté fig. 13. Cet appareil se compose d'une ampoule A soudée entre deux tubes *a* et *b* et communiquant par ce dernier avec un laveur β renfermant une dissolution étendue de potasse. On introduit un poids déterminé de la substance dans l'ampoule A et l'on commence par chasser l'air de l'appareil en faisant passer à froid un courant de chlore parfaitement sec.

Lorsque l'air a été complètement expulsé on chauffe doucement l'ampoule A avec la flamme d'une lampe à alcool ; l'arséniure d'or est immédiatement attaqué avec formation de chlorure d'or et de chlorure d'arsenic. Ce dernier, qui est volatil, est entraîné par le courant gazeux, se dissout dans la liqueur alcaline du flacon laveur B et donne sous l'influence du chlore en excès, de l'acide arsénique. Le courant du chlore ne doit pas être trop rapide afin que le dégagement de chlorure d'arsenic s'effectue lentement et qu'on ne soit pas exposé à entraîner la plus petite quantité de chlorure d'or ; il faut de

plus, de temps en temps, chauffer avec la lampe le tube recourbé *b* afin de chasser le chlorure d'arsenic qui pourrait s'y être déposé.

Lorsque l'opération est terminée, et qu'elle a été très bien conduite, on a, d'une part, dans l'ampoule, tout l'or à l'état de chlorrre, et de l'autre, dans le flacon laveur, tout l'arsenic à l'état d'acide arsénique.

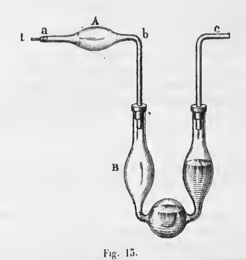


Fig. 15.

On détache alors l'ampoule A du tube *b*, en coupant ce dernier à l'aide d'un trait de lime et on dissout le chlorure d'or dans l'acide chlorhydrique. On lave soigneusement l'intérieur de l'ampoule avec de l'eau faiblement acidulée par de l'acide chlorhydrique, et dans la liqueur ainsi obtenue on précipite l'or par l'acide oxalique en prenant toutes les précautions nécessaires pour ce genre de dosage (p. 129).

Pour déterminer l'arsenic, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique la liqueur qui le tient en dissolution, et on chauffe jusqu'à expulsion complète du chlore. On sature alors la liqueur par de l'ammoniaque et on précipite l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, en versant dans la dissolution une mixture magnésienne formée de 1 partie de sulfate de magnésie, 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque, 4 parties d'ammoniaque et 8 parties d'eau. On laisse le précipité se rassembler pendant deux jours, puis on le reçoit sur un filtre taré, on le lave à l'eau ammoniacale, on le sèche à 100 degrés et on pèse. L'augmentation de poids du filtre donne le poids de l'arséniate ammoniaco-magnésien $AsO^5,2MgO,AzH^4O+HO$; ce poids multiplié par 0,3947 donne le poids de l'arsenic métallique contenu dans le précipité. On pourrait encore, après avoir saturé la liqueur par l'ammoniaque, précipiter l'arsenic à l'état d'arséniate d'urane. On acidifie par de l'acide acétique, on ajoute de l'acétate d'urane, puis quelques gouttes de chloroforme et l'on fait bouillir. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé, séché, puis calciné avec un peu d'azotate d'ammoniaque et finalement pesé. L'arséniate d'urane $AsO^5,2U^2O^3$ ainsi recueilli renferme 18,72 °/₀ d'arsenic métallique (Puller).

3° Supposons que l'or et l'arsenic soient dissous à l'état de sulfosels dans le sulfhydrate d'ammoniaque : c'est un cas qui peut se présenter lorsqu'on a à séparer l'or et l'arsenic de métaux qui ne forment pas de sulfosels solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu, en évitant tout excès d'acide. L'or et l'arsenic se précipitent à l'état de sulfures en entraînant une certaine quantité de soufre libre ; on lave le précipité par décantations, avec beaucoup de soin, de manière à lui enlever la totalité du sel ammoniac dont il est imprégné, et on fait passer toutes les liqueurs décantées sur un filtre pesé d'avance. On jette finalement le précipité sur ce filtre, on achève de laver sur ce dernier, on sèche à 100 degrés et on pèse. On a ainsi le poids du sulfure d'or, du sulfure d'arsenic et du soufre libre. On détache le précipité du filtre aussi bien que possible, et on pèse de nouveau afin de savoir exactement sur quelle fraction du précipité total on va effectuer le dosage de l'or et de l'arsenic. Les sulfures détachés sont introduits dans l'ampoule A de l'appareil représenté fig. 13 et attaqués par le chlore. On opère exactement comme il a été indiqué plus haut pour l'arséniure d'or, et on effectue de la même manière le dosage de l'or et de l'arsenic. Un simple calcul de proportion donne ensuite les quantités d'or et d'arsenic contenues dans le précipité total.

Or et antimoine. — L'or et l'antimoine se rencontrent associés dans un certain nombre de produits d'art et dans quelques espèces minérales, telles que la nagyagite et la müllérite ; on est donc conduit assez fréquemment à effectuer leur séparation. Nous examinerons successivement le cas d'un alliage d'or et d'antimoine et celui d'une liqueur renfermant les deux corps dissous à l'état de sulfosels dans le sulfhydrate d'ammoniaque. L'examen de ces deux cas comprend l'ensemble des circonstances où l'on peut être appelé à faire la séparation de l'or et de l'antimoine.

1° — **Alliage d'or et d'antimoine.** — On peut procéder à l'analyse d'un alliage d'or et d'antimoine, en employant soit la voie humide, soit la voie sèche.

Supposons, en premier lieu, qu'on opère par la voie humide.

On prend 2 grammes de l'alliage réduit en poudre et on l'attaque par l'eau régale. Lorsque la dissolution est complète, on expulse l'acide azotique par ébullition avec l'acide chlorhydrique, on y ajoute 1 gramme d'acide tartrique, on étend d'eau et on précipite l'or soit par l'acide oxalique, soit par un courant d'acide sulfureux dans la liqueur chauffée à 50 ou 60 degrés. La précipitation par l'acide sulfureux, dans une liqueur renfermant ainsi de l'acide tartrique, est à la fois plus nette et plus rapide que celle qu'on obtient par l'acide oxalique, elle doit donc être préférée à cette dernière. L'or précipité est recueilli sur un filtre, lavé, séché, calciné et coupellé, puis finalement pesé à l'état de bouton métallique.

Pour doser l'antimoine, on expulse, en chauffant, l'excès d'acide sulfureux, et dans la liqueur étendue d'eau on fait passer un courant d'hydrogène sul-

furé; on lave le précipité par décantation en faisant passer les liqueurs décantées sur un filtre taré, on jette le précipité sur un filtre, on achève le lavage avec de l'eau tiède et on sèche en maintenant le filtre à une température de 120 degrés pendant 12 heures environ. On pèse le filtre ainsi desséché et son augmentation de poids donne le poids du sulfure d'antimoine et celui du soufre libre provenant de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré à l'air[1]. Pour évaluer l'antimoine métallique contenu dans le précipité, on peut avoir recours à plusieurs procédés ; nous n'indiquerons que le suivant : On détache le précipité du filtre, aussi bien que possible, on le porphyrise dans un mortier en agate, de manière à le rendre bien homogène, on le sèche de nouveau à 120 degrés et on en prend 1 gramme. Sur ce gramme on dose le soufre, comme il a été expliqué plus haut pour l'arsenic et, par différence, on a le poids de l'antimoine métallique : un calcul bien simple donne ensuite la proportion d'antimoine contenue dans le précipité total.

La séparation de l'or et de l'antimoine dans un alliage peut également s'effectuer par le chlore gazeux. On opère exactement comme nous l'avons déjà indiqué pour les arséniures d'or, en ayant soin toutefois d'additionner d'une petite quantité d'acide tartrique, l'eau du flacon laveur B (fig. 13). A la fin de l'opération l'or est tout entier à l'état de chlorure dans l'ampoule A et l'antimoine à l'état d'acide antimonique dans le flacon laveur B. On dissout le chlorure d'or dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, on précipite par l'acide oxalique et on pèse l'or à l'état de bouton métallique, après l'avoir lavé, séché, calciné et coupellé. Quant à l'antimoine, on le précipite par l'hydrogène sulfuré et on le dose comme nous l'avons indiqué plus haut.

Supposons actuellement qu'on veuille opérer par voie sèche.

La seule méthode à laquelle on puisse avoir recours est la méthode par scorification, mais l'opération doit être conduite avec beaucoup de soin, si l'on veut arriver à un culot de plomb qui ne soit pas sensiblement antimonial ; il faut pousser l'oxydation très loin et le plomb doit être en excès considérable par rapport à la prise d'essai, environ 30 fois le poids de cette dernière.

On opère sur 1 gramme de l'alliage réduit en poudre très fine, on le mélange intimement dans le scorificatoire avec 15 grammes de plomb finement granulé, on étend dessus 15 autres grammes de plomb et on couvre le tout de $0^{gr},50$ de borax. On conduit l'opération comme nous l'avons indiqué en parlant de la scorification (p. 107), mais en prolongeant la période d'oxydation et en ajoutant, vers la fin, lorsque la scorie tendra à devenir pâteuse, $0^{gr},60$ de borax, par portions successives de $0^{gr},20$ chacune.

Si l'on arrive à un culot de plomb sensiblement antimonial, il faut le scorifier de nouveau avec une quantité additionnelle de plomb. Lorsque le culot

1. Le sulfure d'antimoine est, comme on le sait, extrêmement hygrométrique, et l'on n'est jamais bien sûr, même après une dessiccation prolongée, de lui enlever la totalité de l'eau qu'il contient ; il convient de répéter plusieurs fois la dessiccation et de ne s'arrêter que lorsque le poids n'a pas varié durant deux pesées consécutives. Mais, même en opérant de cette manière, le précipité peut encore retenir quelques traces d'humidité, et l'augmentation de poids du filtre comprend non seulement le poids du sulfure d'antimoine et celui du sulfure libre, mais aussi le poids de l'eau retenue.

plombeux est suffisamment pur, on le passe à la coupelle et on pèse le bouton métallique : par différence on obtient le poids de l'antimoine.

2° — Or et antimoine à l'état de sulfosels dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque. — On décompose le sulfhydrate par de l'acide chlorhydrique très étendu et on laisse se dégager l'hydrogène sulfuré à la température ordinaire; on lave par décantation le précipité des sulfures d'or et d'antimoine et de soufre libre, et l'on fait passer toutes les liqueurs décantées sur un filtre taré. On jette le précipité sur ce filtre, on achève de lui enlever par lavage le sel ammoniac dont il est imprégné, on le sèche en le maintenant pendant plusieurs heures à une température de 120 degrés et on pèse : on a ainsi la somme des poids du sulfure d'or, du sulfure d'antimoine et du soufre libre. On détache le précipité du filtre, on le pèse de nouveau et on l'attaque par un courant de chlore en prenant les mêmes précautions que celles que nous avons indiquées plus haut pour l'attaque d'un alliage (p. 143). Le chlorure d'or, après dissolution dans de l'eau légèrement chlorhydrique, est précipité par l'acide oxalique et pesé comme d'habitude. L'acide antimonique, après expulsion du chlore en excès et addition d'une quantité d'eau suffisante, est précipité par l'hydrogène sulfuré.

Or et tellure. — L'or et le tellure forment des combinaisons définies (p. 71) et se rencontrent associés dans la nature sous forme d'espèces minérales intéressantes, telles que la calavérite, la petzite, la sylvanie, la müllérite et la nagyagite ; ces espèces minérales renferment en outre, le plus souvent, des proportions variables d'argent, de plomb, d'antimoine et quelquefois, mais beaucoup plus rarement, de faibles quantités de fer, cuivre et bismuth. L'analyse complète de ces minéraux sera étudiée ultérieurement, et nous n'examinerons ici que deux cas, auxquels on est ramené d'ailleurs dans la plupart des analyses des tellurures complexes :

1° Séparation de l'or et du tellure lorsqu'ils sont en dissolution dans une liqueur régale.

2° Séparation de l'or et du tellure lorsqu'ils sont en dissolution à l'état de sulfosels dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

1° — Liqueur régale tenant en dissolution l'or et le tellure. — On fait bouillir la liqueur avec de l'acide chlorhydrique de manière à expulser la totalité de l'acide azotique et on ne s'arrête que lorsque toute odeur de chlore a complètement disparu ; de cette manière on est certain que le tellure est à l'état d'acide tellureux dans la liqueur, et l'on sait que cette dernière doit être fortement acidifiée par de l'acide chlorhydrique, si l'on veut éviter tout dépôt d'hydrate tellureux. On additionne donc la liqueur d'acide chlorhydrique, et dans la dissolution rendue ainsi franchement acide on recherche l'or et le tellure. On peut procéder de deux manières différentes :

a. On précipite l'or à l'état métallique par le sulfate de fer, on le recueille et on le pèse en prenant les précautions que nous avons antérieurement indi-

quées (p. 128). Dans la liqueur chlorhydrique renfermant le tellure et le fer provenant du réducteur employé, on fait passer un courant d'acide sulfureux, en maintenant la dissolution à une température de 70 degrés environ.

Le tellure précipite seul à l'état de poudre noirâtre : on sature la liqueur d'acide sulfureux, on bouche la fiole et on l'abandonne pendant plusieurs heures dans une enceinte chauffée à une douce température. On lave ensuite le précipité par décantation avec de l'eau chargée d'acide sulfureux, on le jette sur un filtre taré, on achève de le laver, on le sèche à une douce chaleur et on le pèse. Il est prudent de vérifier que les liqueurs décantées ne renferment plus de tellure, en les traitant de nouveau à chaud par un courant d'acide sulfureux. Si l'on obtient un nouveau précipité, on le réunit au précédent sur le filtre et on pèse après avoir lavé et séché à une douce chaleur.

b. On peut encore précipiter à la fois l'or et le tellure, en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans la liqueur chauffée à 50 degrés environ. Le précipité est lavé par décantation avec de l'eau chargée d'acide sulfureux, puis traité par de l'acide azotique concentré qui dissout le tellure seul à l'état d'acide tellureux. L'or est lavé par de l'eau azotique, puis jeté sur un filtre taré, séché à 100 degrés et pesé. La liqueur renfermant l'acide tellureux est additionnée d'acide chlorhydrique et chauffée à l'ébullition jusqu'à expulsion de l'acide azotique. On précipite alors le tellure par un courant d'acide sulfureux, en opérant comme il a été indiqué plus haut.

2° — **Or et tellure dissous à l'état de sulfosels dans le sulfhydrate d'ammoniaque.** — On décompose le sulfhydrate d'ammoniaque par de l'acide chlorhydrique étendu : le sulfure d'or et le sulfure de tellure se précipitent en entraînant une certaine quantité de soufre libre. On lave plusieurs fois et avec soin, par décantation, le précipité des sulfures, en faisant passer toutes les liqueurs décantées sur un filtre. On jette finalement le précipité sur ce filtre, on achève de lui enlever par lavage les sels ammoniacaux dont il est imprégné et on sèche à 100 degrés. On sépare le précipité du filtre aussi bien que possible, on pèse ce dernier en le séchant de nouveau à 100 degrés, et par différence on a le poids de la fraction du précipité sur laquelle on va opérer. On introduit celle-ci dans l'ampoule A de l'appareil représenté (fig. 13), et on fait arriver un courant de chlore parfaitement sec. On ne commence à chauffer l'ampoule que lorsque tout l'air a été chassé de l'appareil, et l'on conduit l'opération comme il a été déjà indiqué pour les séparations des sulfures d'or et d'arsenic (p. 142). Lorsque l'opération est terminée, on a dans l'ampoule tout l'or à l'état de chlorure et dans le flacon laveur tout le soufre et tout le tellure à l'état de sulfate de potasse et de tellurate de potasse.

L'or est précipité à l'état métallique par l'acide oxalique après dissolution de son chlorure dans l'eau faiblement chlorhydrique ; il est recueilli, séché et pesé en prenant les précautions ordinaires.

La dissolution renfermant l'acide tellurique est additionnée d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition pour ramener l'acide tellurique à l'état d'acide tellureux. On précipite ensuite le tellure par un courant d'acide sulfureux, en opérant comme il a été déjà indiqué.

Les poids de l'or et du tellure ainsi obtenus sont ensuite rapportés par un simple calcul de proportion au poids du précipité total.

Or, antimoine, tellure. — L'analyse des tellurures naturels conduit quelquefois à des liqueurs renfermant de l'or, de l'antimoine et du tellure dissous à l'état de sulfosels dans le sulfhydrate d'ammoniaque. La séparation des trois corps ne présente pas de difficulté et se conduit comme nous venons de l'indiquer pour l'or et le tellure lorsqu'ils sont à l'état de sulfosels dissous dans une liqueur sulfhydratée. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique étendu, on recueille le précipité sur un filtre taré, après l'avoir lavé par décantation ; on le sèche à 100 degrés, on le pèse, on le détache du filtre, on l'introduit dans l'ampoule A (fig. 15), on le soumet à un courant de chlore, et à la fin de l'opération l'or est à l'état de chlorure dans l'ampoule et le soufre, l'antimoine et le tellure sont respectivement à l'état de sulfate, antimoniate et tellurate de potasse dans le flacon laveur B.

L'or se dose comme plus haut. Le tellure est précipité par l'acide sulfureux après avoir été ramené à l'état d'acide tellureux par ébullition de la liqueur avec l'acide chlorhydrique, et l'antimoine se dose, comme nous l'avons indiqué antérieurement (p. 145), après avoir fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur étendue d'eau et additionnée d'acide tartrique.

Or et manganèse. — L'or et le manganèse, ainsi que nous l'avons vu (p. 96), forment, en se combinant, quelques alliages; nous devons donc indiquer ici comment on peut, dans ces derniers, effectuer la séparation des deux métaux.

Le procédé le plus simple consiste à attaquer 2 à 3 grammes de l'alliage réduit en poudre par l'eau régale, puis, lorsque la dissolution est complète, d'expulser l'excès d'acide azotique et de faire passer dans la liqueur franchement chlorhydrique, un courant d'hydrogène sulfuré : l'or précipite entièrement à l'état de sulfure, tandis que le manganèse reste en dissolution.

Le sulfure d'or est recueilli immédiatement, puis lavé, séché et calciné dans un creuset de platine; l'or métallique résultant de cette calcination est ensuite pesé.

Dans la liqueur chlorhydrique renfermant le manganèse dissous, on ajoute de l'ammoniaque, puis du sulfhydrate d'ammoniaque, et on attend 24 heures pour que le dépôt de sulfure de manganèse soit complet : on décante la liqueur claire, on jette le précipité sur un filtre, on le lave avec un peu d'eau chargée de sulfhydrate, puis on le sèche. On sépare la matière du filtre, on brûle ce dernier à part, on ajoute ses cendres au précipité, on grille ce dernier et on le calcine au rouge vif dans un creuset de platine. Le sulfure est ainsi transformé en oxyde rouge Mn^3O^4 qu'on pèse et qui renferme 71,0525 % de manganèse métallique [1].

1. Le grillage et la calcination du sulfure de manganèse ne transforment jamais complète-

Or et fer. — On n'a, le plus souvent, à effectuer la séparation de l'or et du fer que dans les alliages formés par ces deux métaux, et quelquefois, mais plus rarement, dans l'examen d'alliages plus complexes. Nous n'examinerons ici que le cas d'un alliage simple d'or et de fer.

On peut, pour effectuer la séparation de ces deux métaux, avoir recours à plusieurs procédés.

1° On attaque 2 grammes de l'alliage par l'eau régale, et, lorsque la dissolution est achevée, on expulse l'acide azotique par ébullition répétée avec de l'acide chlorhydrique. On précipite ensuite l'or par l'acide oxalique, en opérant comme il a été indiqué bien des fois, et on pèse le métal précieux après l'avoir coupellé avec du plomb pauvre.

Dans la liqueur renfermant le fer en dissolution, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque; le précipité de sulfure de fer est recueilli et lavé sur le filtre avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque. On le dissout ensuite dans de l'acide chlorhydrique, on chauffe pour expulser l'hydrogène sulfuré et on peroxyde le fer par ébullition avec de l'acide azotique. Dans la liqueur chauffée à 50 degrés, on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, on lave le précipité par décantation, on le jette sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, on le sèche à 100 degrés, on le détache du filtre, qu'on incinère à part, on le calcine et on pèse.

2° On a vu (p. 97) que l'acide sulfurique, un peu étendu, attaque à 100 degrés les alliages d'or et de fer, en dissolvant entièrement le fer : on peut mettre cette action à profit pour la séparation des deux métaux.

On attaque dans une capsule de platine, par de l'acide sulfurique un peu étendu, 2 grammes de l'alliage réduit en limaille et on chauffe à une température un peu supérieure à 100 degrés. Lorsque l'attaque paraît complète, on laisse refroidir et on jette l'or indissous dans une capsule de porcelaine remplie d'eau froide ; on chauffe à l'ébullition, on lave l'or par décantation, puis on le pèse en prenant les précautions ordinaires. Par différence on obtient le poids du fer.

3° On peut encore avoir recours à la voie sèche et effectuer la séparation des deux métaux par scorification, toutefois l'opération est longue et difficile à conduire; l'alliage fond, en effet, à une température plus élevée que l'or et l'oxyde de fer formé ne donne pas avec la litharge de composé fusible. On sera donc obligé d'opérer à une température extrêmement élevée et d'ajouter des proportions relativement très fortes de borax, afin de donner à la scorie la fluidité nécessaire. Les quantités de plomb et de borax à employer varient d'ailleurs nécessairement avec la teneur en fer de l'alliage à analyser, toutefois les proportions suivantes, 10 parties de plomb et 1 partie de borax pour 1 partie d'alliage, conviendront dans la majorité des cas, car elles permettent d'effectuer la scorification des alliages renfermant plus de 70 pour 100 de fer.

ment ce dernier en oxyde rouge Mn^3O^4, il y a toujours en même temps de petites quantités de protoxyde qui échappent à l'oxydation ; aussi certains chimistes conseillent-ils de soumettre le produit du grillage à un courant d'hydrogène, de façon à n'avoir finalement que du protoxyde que l'on pèse. Le dosage, de cette manière, est absolument rigoureux, mais il donne, avec celui que nous avons proposé, des différences si faibles, que l'on peut se dispenser de l'employer.

Le borax ne doit, d'ailleurs, pas être ajouté en une seule fois, mais progressivement comme il a été expliqué à l'article Scorification (p. 107).

Or et zinc. — On peut avoir à examiner au laboratoire des alliages d'or et de zinc; nous allons indiquer les procédés de séparation qui peuvent leur être appliqués.

1° On attaque 1 gramme de l'alliage par l'eau régale, on expulse l'acide azotique par ébullition avec l'acide chlorhydrique, puis on précipite l'or par l'acide oxalique; l'or est recueilli, lavé, séché, calciné et pesé (H. Rose).

La liqueur chlorhydrique tenant le zinc en dissolution est neutralisée par de l'ammoniaque, puis rendue faiblement acétique et soumise à un courant d'hydrogène sulfuré. On laisse la liqueur au repos pendant vingt-quatre heures, en bouchant la fiole, puis on lave le sulfure de zinc, qui s'est rassemblé, par décantation avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et on le jette sur un filtre, en ayant soin, durant la filtration, de le laisser recouvert d'un peu d'eau chargée d'hydrogène sulfuré afin de le préserver du contact de l'air. On sèche à 100 degrés et on grille le précipité dans le moufle en évitant avec soin la formation du sulfate de zinc; on calcine finalement le protoxyde formé et on pèse.

2° On fond l'alliage dans un creuset de porcelaine avec cinq fois son poids de zinc et en recouvrant le tout de colophane afin de prévenir l'oxydation. L'alliage ainsi formé est attaqué par l'acide azotique qui dissout entièrement le zinc : on chauffe à l'ébullition pendant une heure environ, puis on lave l'or par décantation, on le sèche, on le calcine et on le pèse. Par différence on obtient le poids du zinc contenu dans l'alliage primitif.

3° On peut opérer encore plus simplement, en attaquant à 100 degrés l'alliage réduit en limaille par de l'acide sulfurique étendu : on opère comme précédemment, dans le cas de la séparation de l'or et du fer par l'acide sulfurique. On pèse le résidu d'or métallique et on en déduit par différence le poids du zinc contenu.

4° La séparation des deux métaux peut également s'effectuer par voie sèche en opérant par scorification. L'opération est encore plus difficile à conduire que dans le cas d'un alliage d'or et de fer, car, non seulement l'oxyde de zinc ne forme pas de composé fusible avec la litharge, mais il donne avec le borax, si ce fondant n'est pas en excès considérable, une scorie absolument pâteuse. Quelques chimistes conseillent de fondre l'alliage à une haute température avant de le scorifier, de manière à chasser la plus grande partie du zinc par volatilisation, mais on s'expose de cette manière à des pertes sensibles en métal précieux. Ces pertes ne sont d'ailleurs jamais complètement évitées et se produisent toujours pendant la période de grand feu de scorification. La quantité de plomb à employer variera entre 15 et 20 fois le poids de la prise d'essai et la quantité de borax pourra atteindre 2 à 3 fois le même poids. Au début de l'opération on n'ajoutera en borax que 10 à 12 pour 100 du poids de la prise d'essai et le reste sera versé progressivement dans le scorificatoire jusqu'à ce que la scorie présente la fluidité convenable.

Le culot de plomb obtenu est coupellé avec les précautions déjà indiquées (p. 122) et le bouton d'or métallique fourni par cette opération est pesé avec les soins ordinaires. Par différence on obtient le poids du zinc.

Or et nickel. — On a rarement à séparer l'or du nickel, toutefois ces deux corps étant susceptibles de former quelques alliages (p. 97), nous indiquerons comment, dans ces derniers, on peut effectuer la séparation des deux métaux.

1° On attaque l'alliage par l'eau régale, on expulse l'acide azotique, lorsque la dissolution est complète, et dans la liqueur franchement chlorhydrique on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'or précipite seul; on le recueille, on le lave, on le sèche, on le calcine avec les précautions précédemment indiquées et on pèse le résidu d'or métallique ainsi obtenu.

La liqueur chlorhydrique renfermant tout le nickel en dissolution est saturée par un léger excès de bicarbonate d'ammoniaque, puis soumise à un courant d'hydrogène sulfuré. On bouche la fiole et, au bout de vingt-quatre heures, le nickel est entièrement déposé à l'état de sulfure. On décante la liqueur claire, on jette le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, on le sèche, on le détache du filtre, on brûle ce dernier à part, on réunit les cendres au précipité et on calcine le tout dans un creuset, en présence d'un courant d'hydrogène sulfuré, auquel on fait succéder un courant d'hydrogène pur (H. Rose).

On pèse le sulfure de nickel NiS ainsi obtenu et qui renferme 64,84 pour 100 de nickel métallique.

2° Après avoir expulsé l'acide azotique de la liqueur régale tenant en dissolution les deux métaux, on peut précipiter l'or par l'acide oxalique (H. Rose).

On opère comme nous l'avons indiqué bien des fois, et une fois l'or recueilli, séché, calciné et pesé, on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque, on la rend faiblement acétique et on précipite le nickel par un courant d'hydrogène sulfuré. On le pèse à l'état de sulfure en opérant comme il vient d'être indiqué.

3° On peut également effectuer par voie sèche la séparation de l'or et du nickel. On prend 1 gramme de l'alliage, réduit en limaille, et on le scorifie avec 20 fois son poids de plomb, sans ajouter de borax au début de l'opération, afin de faciliter l'oxydation du nickel, qui est, comme on sait, assez difficilement oxydable.

On chauffe à une très haute température et on ajoute ultérieurement jusqu'à 2 grammes de borax, afin de donner la fluidité nécessaire aux parties imparfaitement fondues.

Le culot de plomb, ainsi obtenu, est rarement assez pur pour pouvoir être passé à la coupelle, et l'on est obligé le plus souvent d'effectuer plusieurs scorifications successives en additionnant chaque fois d'une quantité nouvelle de plomb pur.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'on a obtenu un culot de plomb convenable, on le coupelle et on pèse le bouton d'or donné par l'opération; on obtient, par différence, le poids du nickel contenu dans l'alliage.

Or et cobalt. — La séparation de l'or et du cobalt dans les alliages que ces deux métaux forment entre eux, s'effectue comme la séparation de l'or et du nickel :

1° Après dissolution de l'alliage dans l'eau régale et expulsion de l'acide azotique, on précipite l'or, soit par l'acide oxalique, soit par l'hydrogène sulfuré; on neutralise ensuite la liqueur par l'ammoniaque, on la rend faiblement acétique et on précipite le cobalt par l'hydrogène sulfuré : l'opération est exactement conduite comme dans le cas du nickel.

2° On scorifie l'alliage avec les mêmes quantités de plomb et de borax que celles requises par un alliage d'or et de nickel, et l'on conduit l'opération comme dans le cas de l'alliage de ces deux métaux.

Or et étain. — La séparation de l'or et de l'étain se présente dans l'analyse des alliages que ces deux métaux forment entre eux; on peut, pour effectuer cette séparation, avoir recours aux divers procédés suivants :

1° On dissout 2 grammes de l'alliage dans l'eau régale, on expulse l'acide azotique, on ajoute 1 gramme d'acide tartrique et on étend d'eau. Dans la liqueur ainsi étendue, on précipite l'or par l'acide oxalique et on le pèse après l'avoir lavé, séché et calciné. On fait ensuite passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur ne renfermant plus que l'étain en dissolution; on bouche la fiole dès que le gaz est en excès et on laisse au repos pendant vingt-quatre heures. L'étain est alors entièrement précipité à l'état de sulfure; on lave par décantation avec de l'eau pure et froide, en faisant passer ces liqueurs décantées sur un filtre, et on jette finalement le précipité sur ce filtre. On sèche à 100 degrés, on sépare le précipité du filtre, on incinère ce dernier à part et on réunit les cendres au précipité. Le mélange est ensuite grillé au rouge sombre sous le moufle et dans une capsule de porcelaine tarée; lorsque le grillage est achevé, on laisse refroidir, on imprègne la matière d'acide azotique concentré et on chauffe de nouveau au rouge sombre. Le sulfure est ainsi sûrement transformé en bioxyde d'étain qu'on pèse et qui renferme 78,67 pour 100 d'étain.

Le dosage de l'étain n'est d'ailleurs pas très exact, car en faisant bouillir la liqueur régale renfermant l'or et l'étain, afin d'expulser la totalité de l'acide azotique, on s'expose à des pertes sensibles de chlorure stannique, qui est très volatil, comme on sait.

2° Il est préférable, selon nous, de précipiter l'or, en faisant arriver dans la dissolution régale de l'alliage un courant d'acide sulfureux; l'acide azotique est décomposé et l'or précipité à l'état métallique : on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse. On expulse ensuite l'acide sulfureux de la liqueur renfermant l'étain en dissolution et on précipite ce dernier à l'état de sulfure, qu'on transforme en bioxyde et qu'on pèse, comme il a été déjà expliqué. Cette méthode conduira certainement pour l'étain à un dosage plus exact que celui qu'on obtiendrait en faisant usage de la méthode précédente.

3° On peut encore effectuer la séparation de l'or et de l'étain par voie sèche. On prend 1 gramme de l'alliage réduit en limaille et on le scorifie avec vingt

fois son poids de plomb. L'étain s'oxyde rapidement sous l'influence de la litharge, mais ne forme pas avec cette dernière de composé suffisamment fusible. Pour donner à la scorie la fluidité convenable, on sera donc obligé d'ajouter une assez forte proportion de borax ou, mieux encore ici, une certaine quantité de potasse, qui forme avec l'oxyde d'étain un stannate fusible. Lorsque le culot présente la pureté convenable, on le passe à la coupelle et on pèse le bouton d'or obtenu : on en déduit par différence le poids de l'étain contenu dans la prise d'essai.

Or et plomb. — L'or et le plomb se rencontrent associés dans la nature et forment de nombreux alliages dont l'importance, au point de vue métallurgique, est bien connue. Nous examinerons successivement la séparation de l'or et du plomb dans le cas d'un alliage de ces deux métaux et dans le cas d'une liqueur régale tenant ces deux corps en dissolution.

1° Alliage d'or et de plomb. — 1° Le procédé le plus simple et le plus exact consiste en une simple coupellation de l'alliage proposé. On en prend un demi-gramme, on l'enveloppe d'une feuille de plomb pauvre et on passe le tout à la coupelle en conduisant l'opération comme nous l'avons indiqué à l'article Coupellation (p. 120). On pèse le bouton d'or obtenu, après l'avoir soigneusement nettoyé, et, par différence, on obtient le poids du plomb contenu dans la prise d'essai.

2° On peut attaquer l'alliage par l'eau régale et appliquer à la dissolution des deux métaux l'un des procédés quelconques de séparation que nous indiquons ci-dessous.

2° Liqueur régale tenant en dissolution l'or et le plomb. — On peut appliquer les procédés de séparation suivants :

1° Dans la liqueur étendue et froide on ajoute du carbonate de soude et un excès de cyanure de potassium. L'or reste entièrement dissous à l'état de cyanure double et le plomb précipite à l'état de carbonate (Chancel).

On fait passer le précipité sur un filtre, on le lave soigneusement à l'eau froide, puis on introduit le filtre et le carbonate de plomb dans une fiole renfermant une dissolution concentrée de potasse. On porte la liqueur à l'ébullition et on fait passer un courant rapide de chlore; le plomb précipite à l'état de bioxyde qu'on lave longtemps par décantation. On jette ensuite le précipité sur un filtre taré, on achève le lavage avec de l'eau bouillante, on sèche a 100 degrés et on pèse. L'augmentation de poids du filtre donne le poids du bioxyde de plomb.

La dissolution renfermant l'or à l'état de cyanure double est portée à l'ébullition après addition d'eau régale et jusqu'à l'expulsion complète de l'acide cyanhydrique. On précipite ensuite l'or à l'état métallique par le sulfate ferreux ou par l'acide oxalique, et on conduit le dosage comme il a été déjà expliqué.

2° On fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur

régale portée à une température suffisante pour que le chlorure de plomb reste en dissolution ; on sature progressivement par l'ammoniaque et on ajoute un certain excès de sulfhydrate. On bouche la fiole, on la laisse vingt-quatre heures en repos et le sulfure de plomb est alors nettement rassemblé. On le lave par décantation avec de l'eau chargée de sulfhydrate, puis, comme il peut retenir une certaine quantité de sulfure d'or, on le dissout dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique et on recommence la précipitation par l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque.

On lave de nouveau le précipité avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque et on le jette finalement sur un filtre taré où l'on achève le lavage avec de l'eau pure. On sèche à 100 degrés, on pèse, et l'augmentation de poids du filtre donne le poids de sulfure de plomb.

La liqueur sulfhydratée tenant l'or en dissolution est décomposée par l'acide chlorhydrique étendu; le sulfure d'or précipite en entraînant une certaine quantité de soufre libre. On laisse le précipité se rassembler, on le lave par décantations, en faisant passer les liqueurs décantées sur un filtre taré, et on le jette finalement sur ce filtre. On sèche à 100 degrés, on calcine le précipité et on pèse le résidu d'or métallique.

La méthode que nous venons de décrire est d'une application délicate et ne permet pas de compter sur un dosage très rigoureux du métal précieux; si nous l'avons indiquée, c'est qu'on est conduit à l'employer toutes les fois que l'or se trouve en dissolution dans une liqueur renfermant du plomb et d'autres métaux qui sont précipités en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, mais qui ne forment pas, comme l'or, de sulfosels solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Or et bismuth. — La séparation de l'or et du bismuth se présente au laboratoire dans l'examen des alliages que ces deux métaux forment entre eux. Nous indiquerons deux procédés qui conduisent tous deux à des résultats d'une grande exactitude :

1° On prend un demi-gramme de l'alliage, on l'enveloppe d'une feuille de plomb pauvre et on passe le tout à la coupelle. L'oxyde de bismuth est très facilement entraîné dans les pores de la coupelle et si l'opération est bien conduite le poids du bouton d'or obtenu donnera avec une grande exactitude le poids de l'or contenu dans la prise d'essai : par différence on obtiendra le poids du bismuth.

Si le bouton d'or retient des traces de bismuth, il est aigre, cassant, et il faut le coupeller à nouveau en ajoutant 10 pour 100 de chlorure de cuivre (Van Riemsdyk) : le bismuth est ainsi complètement expulsé à l'état de chlorure volatil.

2° On prend un demi-gramme de l'alliage réduit en limaille et on l'attaque à chaud par un courant de chlore dans l'appareil représenté figure 14. On procède d'ailleurs comme dans le cas d'un alliage d'or et d'antimoine (p. 142) : le chlorure de bismuth étant extrêmement volatil, la séparation est très nette.

L'or reste isolé dans l'ampoule A à l'état de chlorure; on le dose comme il a été indiqué. Quant au bismuth, il est entièrement précipité à l'état de peroxyde dans le flacon laveur B. On le lave par décantations, on le jette sur un filtre taré, on le fait sécher à 100 degrés et on pèse. L'augmentation de poids donne le poids de l'oxyde de bismuth.

Or et cuivre. — La séparation de l'or et du cuivre se présente dans l'examen des nombreux alliages, monnaies ou bijoux, que ces métaux forment entre eux et que l'on soumet au contrôle de l'analyse chimique afin d'en vérifier le titre. Nous examinerons donc ici, en détail, les procédés de séparation qui peuvent être appliqués à un alliage d'or et de cuivre, en supposant, bien entendu que ces deux métaux soient seuls en présence.

1° **Séparation par simple coupellation.** — Le procédé le plus simple consiste à coupeller l'alliage proposé avec une quantité de plomb pauvre convenable. Cette quantité varie nécessairement avec la teneur en cuivre de l'alliage et de nombreuses expériences ont été faites en vue de déterminer la proportion de plomb qu'il convient d'employer pour éliminer par coupellation la totalité du cuivre contenu dans un alliage de titre déterminé.

Ces expériences ont montré que l'or a pour le cuivre une affinité bien plus considérable que celle de l'argent et que pour obtenir de l'or à peu près pur, par coupellation d'un alliage d'or et de cuivre, il faut employer une proportion de plomb environ double de celle qu'exigerait un alliage d'argent et de cuivre de même titre.

Dans ces conditions, en nous servant de la table que d'Arcet a dressée pour la coupellation des alliages de cuivre et d'argent[1], nous pouvons donner le tableau suivant des quantités de plomb à employer pour coupeller les alliages d'or et de cuivre de divers titres.

TABLEAU, P. 154.

1. D'Arcet a donné la table suivante pour la coupellation des alliages d'argent et de cuivre.

TITRE DE L'ARGENT	QUANTITÉ DE PLOMB A EMPLOYER POUR UNE PARTIE D'ALLIAGE	RAPPORT ENTRE LES POIDS DU PLOMB ET DU CUIVRE	TITRE DE L'ARGENT	QUANTITÉ DE PLOMB A EMPLOYER POUR UNE PARTIE D'ALLIAGE	RAPPORT ENTRE LES POIDS DU PLOMB ET DU CUIVRE
1000	0.3	»	400	16-17	26.66-28.33
900	7	70.00	300	16-17	22.85-24.28
800	10	50.00	200	16-17	20.00-21.25
700	12	40.00	100	15	16.66
600	14	35.00	50	14	14.75
500	16-17	32.00-34.00	0	11	11.00

TITRE DE L'ALLIAGE EN MILLIÈMES	QUANTITÉ DE PLOMB A EMPLOYER POUR 1 PARTIE D'ALLIAGE	RAPPORT ENTRE LES POIDS DU PLOMB ET DU CUIVRE
1000	1	»
900	14	140.00
800	20	100.00
700	24	80.00
600	28	70.00
500	32-34	64.00-68.00
400	32-34	53.32-56.66
300	32-34	44.70-48.56
200	32-34	40.00-42.50
100	30	33.33
50	28	29.47
0	11	11.00

La quantité de plomb que nous indiquons pour la coupellation de l'or pur est celle que recommande d'Arcet; le chimiste allemand Kandelhardt conseille de prendre une proportion de plomb pauvre beaucoup plus forte : 8 parties de plomb pour 1 partie d'or.

A l'égard de la coupellation du cuivre pur, c'est-à-dire d'un alliage au titre zéro, nous avons indiqué le résultat obtenu par des expériences directes : ces expériences ont montré que pour oxyder complètement 1 partie de cuivre et entraîner dans la coupelle la totalité de l'oxyde de cuivre formé, il faut employer de 10,50 à 11 parties de plomb pauvre (Rivot).

Les nombres consignés dans le tableau précédent montrent que le rapport entre la quantité de plomb à employer et la quantité de cuivre contenu dans l'alliage augmente avec le titre de cet alliage, mais ils font voir en même temps qu'il n'y a pas de relation simple entre ces deux quantités.

Quoi qu'il en soit, et pour que ces nombres puissent être utilement consultés, il est nécessaire de connaître au préalable et d'une façon approchée le titre de l'alliage à analyser. Ce titre approximatif peut se déterminer en coupellant rapidement 1 décigramme de l'alliage proposé avec 2 grammes de plomb pauvre, ou bien encore en se servant de l'un quelconque des procédés (essai à la pierre de touche, détermination de la densité de l'alliage) que nous indiquons dans la troisième partie de la docimasie et qui servent à l'évaluation rapide de la valeur des produits d'art.

Supposons donc le titre approximativement connu ; on opérera de la manière suivante : Dans la coupelle préalablement chauffée au rouge cerise on introduit la quantité de plomb exigée pour la coupellation de la prise d'essai et lorsque le plomb est découvert, on dépose à sa surface l'alliage enveloppé d'une petite feuille de papier de soie. L'alliage s'incorpore rapidement au plomb métallique et l'on conduit alors l'opération comme il a été expliqué antérieurement pour la coupellation des culots de plomb (p. 121), en ayant soin de passer l'éclair à une température très élevée.

Dans ces conditions on arrive à un bouton d'or qui ne renferme plus que 2 à 3 millièmes de cuivre. Quel que soit d'ailleurs le soin apporté à l'opération, il est impossible d'arriver à un bouton complètement exempt de cuivre, et même en soumettant à une seconde coupellation le bouton obtenu dans une première opération, on ne parvient pas à lui enlever les dernières traces de cuivre qu'il renferme (Pelouze et Fremy).

Les résultats obtenus par le procédé précédent ne sont donc pas très rigoureux et ne peuvent suffire lorsqu'on désire obtenir une évaluation très précise de la valeur d'un alliage; aussi préfère-t-on employer le procédé suivant, qui est un peu plus long dans son application, mais qui conduit à un dosage plus exact du métal précieux.

2° **Méthode précise de séparation.** — Le procédé en question est fondé sur cette remarque qu'en additionnant un alliage d'or et de cuivre d'une certaine quantité d'argent, on réussit plus facilement à entraîner la totalité du cuivre dans la coupelle. Cette quantité d'argent n'est d'ailleurs pas arbitraire et dépend essentiellement du poids de l'or contenu dans l'alliage proposé. En effet, la coupellation de l'alliage ternaire d'or, d'argent et de cuivre, obtenu après l'addition de l'argent, conduit, par l'élimination du cuivre, à un alliage d'or et d'argent dans lequel il faudra effectuer la séparation des deux métaux précieux.

Nous verrons un peu plus loin que l'acide azotique agissant sur un alliage renfermant de 2,5 à 3 fois plus d'argent que d'or, entraîne la totalité de l'argent en dissolution et effectue, par suite, la séparation complète des deux métaux.

On devra donc, dans un essai préliminaire, déterminer, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, le titre approximatif de l'alliage d'or et de cuivre et ajouter ensuite à la prise d'essai une quantité d'argent égale à 2,5 ou 3 fois le poids de l'or contenu. On coupellera ensuite l'alliage ainsi formé avec la quantité de plomb pauvre convenable.

Cette quantité a été déterminée par d'Arcet dans des expériences exécutées avec beaucoup de soin. Les résultats qu'il a obtenus sont résumés dans le tableau suivant, dont l'usage est adopté au laboratoire de la monnaie de Paris :

TITRE DE L'ALLIAGE EN MILLIÈMES	QUANTITÉ DE PLOMB À EMPLOYER POUR 1 PARTIE D'ALLIAGE	RAPPORT ENTRE LES POIDS DU PLOMB ET DU CUIVRE
1000	1	»
900	10	100.0
800	16	80.0
700	22	73.3
600	24	60.0
500	26	52.6
400		56.6
300		48.6
200	34	42.5
100		37.8
50		35.6

Les nombres consignés dans ce tableau constituent des renseignements très précieux pour la pratique des opérations, mais ils n'ont rien d'absolu et varient nécessairement avec les conditions dans lesquelles s'effectuent les expériences qui servent à les déterminer. Ces conditions ne sont jamais les mêmes pour deux opérateurs différents et l'on peut dire que chaque chimiste est affecté d'une équation personnelle dans la manière dont il apprécie et dont il règle l'importance des divers facteurs, température, activité du courant d'air, etc., qui exercent une influence si marquée sur les résultats d'une coupellation.

Nous ne pouvons mieux le faire comprendre qu'en donnant ci-dessous le tableau des résultats obtenus, dans la coupellation des alliages d'or et de cuivre par Kandelhardt, chimiste de grande valeur et qui s'est particulièrement occupé de l'analyse des métaux précieux.

TITRE DE L'ALLIAGE EN MILLIÈMES	QUANTITÉ DE PLOMB A EMPLOYER POUR 1 PARTIE D'ALLIAGE	RAPPORT ENTRE LES POIDS DU PLOMB ET DU CUIVRE
1000	8	»
980-920	12	600-150
920-875	16	200-128
875-750	20	160- 80
750-600	24	96- 60
600-350	28	70- 43
350- 0	32	49- 32

On voit que les résultats obtenus par Kandelhardt sont sensiblement différents de ceux qu'indique d'Arcet.

Quoi qu'il en soit, l'opération elle-même doit être conduite de la manière suivante, en supposant connu le titre approximatif de l'alliage. On pèse très exactement la prise d'essai et on l'enveloppe dans un papier de soie avec la quantité d'argent nécessaire. On porte dans la coupelle, chauffée au rouge cerise, la quantité de plomb indiquée dans le tableau de d'Arcet pour un alliage d'un titre égal au titre approximatif, et lorsque le métal est découvert on dépose à sa surface le papier contenant la prise d'essai et l'argent ajouté. La coupellation est conduite de la même manière que pour les alliages d'or et de cuivre, en passant l'éclair à haute température.

On obtient ainsi un bouton d'or et d'argent qui ne renferme plus que des traces absolument négligeables de cuivre. Le poids de ce bouton ne saurait d'ailleurs servir à calculer la teneur en or de l'alliage proposé, car le poids de l'argent qu'il renferme est sensiblement différent de celui qu'on avait ajouté au début de l'opération : on sait, en effet (voy. p. 126), que les pertes en argent, pendant une coupellation pour or, sont beaucoup plus sensibles que celles de ce dernier métal.

Il faut donc, dans le bouton obtenu, effectuer la séparation des deux métaux précieux et peser l'or directement à l'état métallique.

Pour effectuer cette séparation, on emploiera le procédé du *départ*, qui consiste dans la dissolution de l'argent dans l'acide azotique, et on pèsera l'or indissous par l'acide ; nous n'insistons pas actuellement sur les détails de ce procédé dont on trouvera la description complète un peu plus loin, à l'article que nous consacrons à l'étude des diverses méthodes de séparation de l'or et de l'argent dans leurs alliages.

Le procédé de séparation de l'or et du cuivre, tel que nous venons de le décrire, est celui qui, en raison de la grande exactitude des résultats auxquels il conduit, est adopté par toutes les monnaies pour l'évaluation de la valeur des lingots d'or.

Il comporte d'ailleurs un certain nombre d'erreurs sur lesquelles il convient d'insister. Ces erreurs ont deux sources distinctes :

1° La coupellation ;

2° Le départ ou attaque de l'alliage par l'acide azotique.

La coupellation, ainsi que nous l'avons déjà dit (p. 126), occasionne des pertes par la volatilisation de l'or et par entraînement du métal précieux dans les pores de la coupelle.

Ces pertes dépendent de la quantité de plomb employée et de la température de la coupellation, et elles augmentent avec ces deux facteurs. Comme, d'ailleurs, la quantité de plomb nécessaire est d'autant plus grande que l'alliage renferme plus de cuivre, on peut dire que, dans la coupellation des alliages d'or et de cuivre, les pertes augmentent avec la proportion de cuivre contenu.

D'après Bruno Kerl, la coupellation d'un alliage qui exige 4 à 8 fois son poids de plomb, entraîne une perte d'or qui peut atteindre 0,001 ; cette perte, d'après le même auteur, atteint 0,002 avec un alliage exigeant de 16 à 32 fois son poids de plomb pour être coupellé.

D'après Rössler, les pertes sont plus sensibles, et il admet qu'un alliage qui ne demande que 4 à 5 fois son poids de plomb pour être coupellé, peut perdre de 0,001 à 0,003 d'or pur.

Quant au départ, sa principale cause d'inexactitude est de laisser toujours avec l'or une certaine quantité d'argent indissous, quelles que soient d'ailleurs les précautions prises dans l'application du procédé. En pesant donc le résidu d'or métallique, on obtient le poids de ce métal précieux avec une erreur par excès représentée précisément par le poids du reliquat d'argent. Ce reliquat est du reste assez faible et reste compris entre 0,0005 et 0,001, pourvu que l'opération soit bien conduite et que l'on n'emploie pas plus de 2,5 parties d'argent pour 1 partie d'or (Kandelhardt).

Nous analyserons plus tard, en détail, les diverses causesqui influent sur les résultats du procédé de départ ; il nous suffit, pour le moment, de constater que l'erreur qu'il comporte est de signe contraire à celle que comporte elle-même la coupellation. Désignons par δ le poids du reliquat d'argent contenu dans l'or, par γ la somme des pertes occasionnées par la coupellation, l'erreur absolue σ commise sur l'évaluation du poids réel de l'or contenu dans la prise d'essai est représentée par

$$\sigma = \delta - \gamma.$$

Si l'on suppose que δ et γ soient évalués en millièmes du poids de la prise d'essai, σ représente l'erreur commise sur l'estimation du titre de l'alliage.

Cette erreur peut être positive, nulle ou négative, suivant que le reliquat d'argent δ est plus grand, égal ou inférieur à la somme γ des pertes pendant la coupellation. Elle a affecté les valeurs suivantes, d'après Pelouze et Fremy, dans des expériences synthétiques effectuées sur des alliages à divers titres :

TITRES RÉELS	TITRES TROUVÉS	VALEURS DE σ
900	900.25	+ 0.25
800	800.50	+ 0.50
700	700.00	»
600	600.00	»
500	499.50	— 0.50
400	399.50	— 0.50
300	299.50	— 0.50
200	199.50	— 0.50
100	99.50	— 0.50

On voit que, pour les alliages à titre élevé, l'erreur σ est positive ; on dit que dans ce cas il y a *surcharge*. Pour les alliages renfermant 60 à 70 % d'or, il y a compensation entre les diverses pertes et l'erreur est nulle ; elle est négative pour les alliages d'une teneur inférieure à 60 % d'or.

Les résultats consignés dans le tableau précédent n'ont d'ailleurs rien d'absolu et dépendent essentiellement des conditions dans lesquelles s'effectuent les expériences qui servent à les déterminer et particulièrement de la température à laquelle on conduit la coupellation.

Les faits suivants, cités par Percy, le montrent nettement : on a effectué, à la monnaie de Londres, une série d'essais sur l'alliage normal de la monnaie, renfermant 916,7 d'or et 83,3 de cuivre, en le coupellant avec 2,70 parties d'argent et 8,77 parties de plomb. Douze essais ont été effectués en conduisant la coupellation à une température plus basse que la température normale, douze autres en coupellant à la température normale, et douze autres, enfin, en coupellant à une température un peu plus élevée.

Pour les douze premiers essais on a trouvé une surcharge de 0,0005 ; pour les douze seconds une perte moyenne de 0,0001, et pour les douze derniers une perte de 0,00057. L'influence de la température sur le résultat final du dosage est donc bien marquée.

Remarquons, en passant, que le tableau de Pelouze et Fremy, appliqué à l'alliage normal de la monnaie d'or anglaise, aurait conduit à attribuer à σ une valeur positive, tandis que l'essai effectué à la monnaie de Londres dans des conditions normales donne pour cette même différence une valeur négative ; cela prouve, une fois de plus, que la valeur et le sens des erreurs σ dépendent

essentiellement des conditions dans lesquelles s'effectuent la coupellation et le départ.

Il résulte de ce qui précède que, si l'on veut arriver à un dosage absolument rigoureux du métal précieux, dans l'application du procédé de séparation de l'or et du cuivre tel que nous venons de le décrire, il convient, dans chaque cas particulier, de conduire soi-même, et parallèlement à la séparation que l'on effectue, une expérience de contrôle permettant de déterminer la valeur et le sens de l'erreur σ commise sur l'évaluation du métal précieux.

Voici d'ailleurs comment on opérera.

On connaît approximativement, par un essai préliminaire, le poids de l'or contenu dans la prise d'essai : on prend un poids égal d'or pur, on l'additionne d'une quantité de cuivre égale à celle que contient cette prise d'essai et de la même quantité d'argent que celle que l'on ajoute à l'alliage à examiner pour en effectuer l'analyse, puis on coupelle simultanément l'alliage artificiel de titre connu et l'alliage à examiner et on les soumet ensuite au départ par l'acide azotique, en opérant exactement de même pour les deux alliages.

Les deux opérations marchant parallèlement et s'effectuant exactement dans les mêmes conditions, leurs résultats sont comparables. Or, on est conduit de cette manière, pour l'alliage artificiel, à une teneur qui présente avec la teneur réelle une différence σ positive ou négative ; donc la teneur obtenue pour l'alliage de titre inconnu diffère de la véritable teneur de cette même quantité σ, qu'il suffit dès lors de retrancher ou d'ajouter, suivant son signe, pour obtenir le titre réel.

Toutefois, ceci n'est vrai que si l'or de contrôle est chimiquement pur, et comme il arrive le plus souvent qu'il ne l'est pas, il convient de modifier de la façon suivante la correction à apporter au résultat du dosage. Soient :

- ϖ le poids en millièmes de l'or obtenu dans le dosage de l'alliage à examiner ;
- x le poids en millièmes de l'or réellement contenu dans l'alliage ;
- ξ le poids en milliémes de l'or de contrôle ;
- d la différence en millièmes entre la vraie teneur de l'or de contrôle et la pureté absolue exprimée également en millièmes ;
- σ la perte ou le gain final, toujours exprimés en miliémes, de l'or de contrôle ξ.

La quantité d'or pur contenue dans l'or de contrôle est donnée par l'expression $\xi\left(1-\frac{d}{1000}\right)$, et par suite on peut écrire :

$$x-\varpi=\xi\left(1-\frac{d}{1000}\right)-(\xi\pm\sigma),$$

d'où :

$$x=\varpi-\frac{d\xi}{1000}\mp\sigma,$$

en prenant le signe — ou le signe +, suivant que σ est une surcharge ou une perte.

En supposant que l'on ait pris ξ rigoureusement égal à x, il vient

$$x_1 = \frac{\varpi \mp \sigma}{1 + \frac{d}{1000}}.$$

x_1 est le titre que l'on obtiendrait si l'expérience de contrôle était effectuée sur un alliage de même composition que l'alliage à examiner. C'est donc le titre réel, mais il est facile de voir que pratiquement, il diffère extrêmement peu de x. On a, en effet :

$$x - x_1 = \frac{d}{1000}(x_1 - \xi).$$

Or il est facile d'avoir de l'or de contrôle au titre de 999,90 ; donc on peut assigner à d une valeur égale à 0,1, d'autre part ξ représente le titre approximatif de l'alliage, et, dans la pratique, ce titre ne diffère du titre réel que d'une quantité comprise entre 3 et 9 millièmes; supposons donc $x - \xi = 9$, on aura :

$$x - x_1 = 0{,}0009,$$

c'est-à-dire que x et x_1 coïncideront jusqu'à la troisième décimale.

3° **Séparation par voie humide.** — On peut encore effectuer la séparation de l'or et du cuivre par voie humide. On attaque l'alliage par l'eau régale, on expulse l'acide azotique lorsque la dissolution est complète, on étend d'eau et on précipite l'or par l'acide oxalique (H. Rose).

Le dosage de l'or s'effectue comme il a été indiqué maintes fois.

Dans la liqueur chlorhydrique renfermant le cuivre en dissolution, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré; le cuivre précipite à l'état de sulfure. On le lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, on le fait passer sur un filtre, on le sèche, on incinère le filtre à part, on réunit les cendres au précipité, et le tout, mélangé d'une petite quantité de soufre pulvérisé, est calciné au rouge sombre et à l'abri du contact de l'air dans un petit creuset de porcelaine. On pèse le sulfure Cu^2S ainsi formé et renfermant 79,87 % de cuivre.

Or et mercure. — La séparation de l'or et du mercure se présente dans l'examen des amalgames que ces deux métaux forment entre eux.

Si l'amalgame ne contient que de l'or et du mercure, on en prend un poids déterminé et variable de 1 à 4 grammes, suivant sa richesse en métal précieux. On introduit la prise d'essai dans un creuset de porcelaine exactement taré et on chauffe très lentement, de manière à vaporiser totalement le mercure. Il faut conduire le feu avec beaucoup de précautions, car si la volatilisation du mercure marchait trop rapidement, on serait exposé à perdre des quantités sensibles d'or. Lorsque le mercure a été complètement expulsé, on élève progressivement la température jusqu'à fusion de l'or. On laisse refroidir, on pèse

le creuset et son augmentation de poids donne le poids de l'or. Par différence on obtient le poids du mercure.

Si l'amalgame contient des traces de métaux étrangers, comme il arrive pour les amalgames obtenus dans les traitements des minerais aurifères, il convient d'opérer la séparation et le dosage de l'or de la manière suivante :

La prise d'essai est placée dans une coupelle et l'on distille le mercure en ayant soin de chauffer progressivement et très lentement pour éviter les explosions et projections qui se produisent fréquemment. Quand le mercure a été complètement expulsé, on ajoute 4 à 8 grammes de plomb pauvre et on coupelle soigneusement. L'or reste à l'état de bouton que l'on pèse après l'avoir nettoyé.

Or et argent. — La séparation de l'or et de l'argent se présente au laboratoire dans l'examen des nombreux alliages que ces deux métaux forment entre eux, et dans l'examen des espèces minérales multiples où on les rencontre associés.

Dans le cas d'une espèce minérale, ainsi que nous le verrons plus tard, on est tantôt ramené à l'examen d'un alliage d'or et d'argent, tantôt à l'examen d'une liqueur régale renfermant l'or, l'argent et quelques métaux étrangers en dissolution. Comme nous étudierons ultérieurement la séparation de l'or et de l'argent dans une liqueur contenant d'autres métaux étrangers en dissolution, nous nous bornerons ici à examiner le cas des alliages d'or et d'argent, en supposant que ces deux métaux soient seuls en présence.

Les procédés de séparation applicables aux alliages d'or et d'argent, varient avec les proportions relatives suivant lesquelles les deux métaux sont alliés. On peut d'ailleurs les rattacher à deux groupes distincts.

Dans les uns, on effectue la dissolution, ou, suivant l'expression consacrée, le *départ* de l'argent par l'action d'un acide ; on emploie à cet effet, et selon le cas, l'acide azotique ou l'acide sulfurique; on pèse l'or indissous et on obtient l'argent, soit par différence, soit en le précipitant de sa dissolution acide.

Dans les autres, on dissout l'alliage dans l'eau régale, on dose l'argent dans la dissolution et on obtient l'or par différence.

Nous allons successivement étudier les procédés qui se rattachent au départ par l'acide azotique, au départ par l'acide sulfurique et à la dissolution de l'alliage dans l'eau régale.

1° Départ par l'acide azotique. — L'acide azotique agissant sur un alliage d'or et d'argent, ne dissout la totalité de l'argent que lorsque la proportion de ce métal contenue dans l'alliage n'est pas inférieure à une certaine limite.

Les chimistes ne sont pas absolument d'accord sur cette limite, et celle-ci varie d'ailleurs avec le degré de concentration de l'acide employé, et avec la manière dont on conduit l'attaque de l'alliage. D'après Pettenkofer, il suffit que dans un alliage d'or et d'argent il y ait 1,75 parties d'argent pour 1 partie d'or pour que l'argent soit complètement entraîné par l'acide azotique concentré, agissant pendant un temps suffisamment long.

D'après Chaudet et Kandelhardt, la totalité de l'argent ne peut être enlevée par l'acide azotique que si l'alliage renferme au minimum de 2,5 à 3 parties d'argent pour 1 partie d'or; il est vrai que ces auteurs ont opéré avec des acides de concentration moyenne et dans des conditions différentes de celles de Pettenkofer.

Enfin, d'après les anciens essayeurs, le départ par l'acide azotique n'est complet que si l'alliage ne renferme pas moins de 3 parties d'argent pour 1 partie d'or.

Entre ces divers résultats, la pratique a pleinement confirmé ceux de Chaudet et de Kandelhardt, et elle a montré que c'est en opérant dans les conditions indiquées par ces deux auteurs, qu'on effectue le plus rigoureusement la séparation des deux métaux précieux. Nous admettrons donc dans ce qui suit, que pour entraîner la totalité de l'argent dans l'attaque par l'acide azotique d'un alliage d'or et d'argent, il faut que cet alliage renferme au moins de 2,5 à 3 parties d'argent pour 1 partie d'or.

D'après cela, pour appliquer le procédé du départ par l'acide azotique à la séparation de l'or et de l'argent dans leurs alliages, il est nécessaire de distinguer deux cas :

1° L'alliage renferme moins de 2,5 parties d'argent pour 1 partie d'or, c'est-à-dire plus de 30 °/₀ d'or.

Dans ce cas, le départ ne peut lui être immédiatement appliqué et il convient, au préalable, de l'additionner de la quantité d'argent nécessaire pour former un alliage complètement attaquable par l'acide azotique. On dit alors qu'on procède par *inquartation*.

Récemment Balling a montré que l'on pouvait, dans l'inquartation, substituer le cadmium à l'argent, de telle sorte que si l'on ajoute à un alliage d'or et d'argent une quantité de cadmium telle que dans l'alliage final, la somme des poids du cadmium et de l'argent soit égale à 2,5 fois le poids de l'or contenu, l'alliage sera entièrement attaqué par l'acide azotique, l'argent et le cadmium passant en totalité dans la dissolution acide. On a donc à côté du procédé d'inquartation d'argent, un procédé d'inquartation de cadmium. Nous verrons un peu plus loin quels sont les avantages de ce dernier.

2° L'alliage renferme moins de 30 °/₀ d'or.

Dans ce cas, le procédé du départ peut lui être immédiatement appliqué.

En résumé, dans l'application du départ par l'acide azotique à la séparation de l'or et de l'argent, nous avons à distinguer les trois cas suivants :

a. Départ avec inquartation d'argent.
b. Départ avec inquartation de cadmium.
c. Départ simple, sans inquartation préalable.

Les deux premiers procédés s'appliquant aux alliages qui renferment plus de 30 °/₀ d'or et le troisième s'appliquant à tous les alliages où la proportion d'or n'atteint pas 30 °/₀.

a. Départ avec inquartation d'argent. — Le procédé comprend deux opérations distinctes. Dans la première, on effectue l'inquartation de l'argent néces-

saire ; dans la deuxième, on procède au départ de l'argent par l'acide azotique.

Pour déterminer la quantité d'argent qu'il convient d'ajouter à l'alliage, il faut, dans un essai préliminaire, déterminer rapidement et approximativement le titre de cet alliage. A cet effet, on en prend 1 décigramme, on le coupelle avec 2,5 décigrammes d'argent et 1 gramme de plomb et on attaque le bouton de retour par l'acide azotique bouillant. Le poids du résidu d'or fait connaître approximativement le titre. On pourrait aussi déterminer rapidement ce dernier avec la pierre de touche, par la densité de l'alliage, par sa couleur, etc., procédés qui seront décrits ultérieurement dans la troisième partie de la docimasie et sur lesquels nous n'avons pas à insister ici.

Supposons donc le titre approximativement connu. On pèse avec soin un demi-gramme de l'alliage et on l'enveloppe dans une feuille de papier avec une quantité d'argent telle qu'après l'inquartation, l'alliage obtenu renferme 2,5 parties d'argent pour 1 partie d'or. Il ne convient pas d'introduire dans l'alliage une proportion d'argent plus forte que celle que nous indiquons ici, car si cette proportion était dépassée, l'attaque ultérieure du bouton de retour par l'acide azotique laisserait un or pulvérulent, finement divisé, et l'on serait exposé, en raison de cet état d'extrême division du métal précieux, à des pertes sensibles dans son dosage. Avec les proportions que nous indiquons, l'or reste au contraire, après le départ, à l'état cohérent et peut être pesé avec une grande exactitude.

Quoi qu'il en soit, on porte, dans une coupelle chauffée au rouge cerise, 2 à 4 grammes de plomb pauvre et, lorsque le métal est découvert, on dépose à sa surface, à l'aide d'une pince, le papier renfermant la prise d'essai et l'argent ajouté. On coupelle ensuite avec toutes les précautions que nous avons indiquées antérieurement (p. 122) et en ayant soin, lorsque l'éclair a passé, de ne rapprocher que graduellement et très lentement la coupelle de l'ouverture du moufle et de ne la sortir que lorsqu'elle est froide. Il est indispensable de procéder ainsi si l'on veut obtenir un bouton qui soit malléable.

On détache alors le bouton de retour de la coupelle, on le nettoie sur sa face inférieure en la brossant vivement, on l'aplatit sur un tas en acier en le battant avec un marteau et on le recuit. On le lamine ensuite de manière à lui donner la forme d'un disque elliptique très aplati et on le recuit encore. On l'enroule ensuite en spirale autour d'un gros fil de fer, et le *cornet* ainsi obtenu, après avoir été recuit encore une fois, est soumis à l'action de l'acide azotique.



Fig. 14.

A cet effet, on l'introduit dans un petit matras d'essayeur (fig. 14) qu'on

remplit jusqu'à moitié par de l'acide azotique à 1,20 de densité (22° Baumé) et complètement exempt de chlore, d'acide sulfurique et d'acide sulfureux ; il ne convient pas d'employer un acide de concentration plus forte, sinon on s'exposerait à briser le cornet. On chauffe à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs rutilantes, et pour éviter les soubresauts violents qui pourraient déchirer le cornet, on introduit dans le matras un petit morceau de charbon, ou un petit grain d'orge autour duquel l'ébullition se produit.

Lorsque les vapeurs rutilantes ont cessé de se dégager, on décante la liqueur azotique avec précaution et on la remplace par de l'acide azotique à 1,3 de densité (32° Baumé). On fait bouillir pendant dix minutes, puis on décante de nouveau et on remplace par un volume égal d'acide de même densité. On porte à l'ébullition pendant dix minutes encore, on décante et on lave à trois reprises différentes avec de l'eau distillée et bouillante, de manière à bien entraîner la totalité de l'azotate d'argent.

On remplit alors entièrement le matras d'eau froide et on le renverse dans un petit creuset de biscuit où l'or qui a conservé la forme du cornet, descend tout doucement. On décante avec précaution la plus grande partie de l'eau contenue dans le creuset, on absorbe le reste avec du papier buvard et on achève de sécher en chauffant à une douce chaleur.

On porte ensuite le creuset dans le moufle et on chauffe au rouge afin de donner au cornet un peu plus de solidité. On pèse ce dernier après refroidissement et son poids donne la teneur en or de l'alliage proposé. Par différence on obtient la teneur en argent.

Quelques chimistes ne conduisent pas le départ comme nous venons de l'indiquer : ils effectuent deux ébullitions seulement avec l'acide azotique, une première fois avec de l'acide à 1,20 et une seconde fois avec de l'acide à 1,30, mais en prolongeant cette deuxième ébullition pendant une heure environ. On arrive, dans ces conditions, à entraîner la presque totalité de l'argent, bien que, d'après Kandelhardt, les résultats soient moins exacts qu'en procédant par trois ébullitions successives.

D'autres chimistes enfin ont conseillé une seule ébullition, mais prolongée, avec de l'acide à 1,30 de densité; le procédé n'est pas recommandable, car il laisse toujours dans l'or un reliquat d'argent que Kandelhardt évalue à 0,005. Le procédé du départ, tel que nous l'avons décrit, comporte un certain nombre d'erreurs qui proviennent, les unes de la coupellation lors de l'inquartation de l'argent, et les autres du départ. La coupellation provoque des pertes par volatilisation du métal précieux et par son entraînement dans les pores de la coupelle. Mais ces pertes sont infiniment moindres que dans le cas d'un alliage d'or et de cuivre (p. 157), car d'une part la quantité de plomb exigée pour la coupellation est beaucoup plus faible, et de l'autre, il n'est pas nécessaire de passer l'éclair à une température aussi élevée.

Le départ comporte une erreur de sens contraire à celle qui est due à la coupellation. Quel que soit en effet le soin qu'on apporte dans les attaques successives à l'acide azotique, on ne parvient pas à entraîner la totalité de l'argent et l'or obtenu retient toujours des traces de ce métal. D'après Kandelhardt, en opérant comme nous l'avons indiqué, le reliquat d'argent reste com-

pris entre 0,0005 et 0,001, mais si l'on réduit la durée des ébullitions successives, le reliquat augmente et peut atteindre 0,0015 à 0,002.

Quoi qu'il en soit, l'erreur finale commise sur le dosage de l'or est représentée par la différence entre le poids du reliquat d'argent contenu dans la prise d'essai et le poids de l'or qui s'est perdu pendant la coupellation.

En général, les pertes pendant la coupellation des alliages d'or et d'argent étant très faibles, l'erreur sera positive et il y aura par suite surcharge ; il peut aussi y avoir compensation entre les diverses erreurs et le dosage est alors exact. Enfin, mais plus rarement, la quantité d'argent retenue par le cornet peut être inférieure au poids de l'or perdu pendant la coupellation et l'on évalue trop bas le titre de l'alliage. En tout cas, si l'on veut procéder à un dosage absolument rigoureux de l'or, il convient de déterminer la valeur et le sens de l'erreur commise. Pour cela, on procédera comme nous l'avons déjà indiqué pour les alliages d'or et de cuivre (p. 159), en conduisant les opérations simultanément sur l'alliage à examiner et sur un alliage de même composition, que l'on a préparé soi-même et dont on connait exactement, par conséquent, la teneur en or.

L'erreur commise sur cet alliage fait connaître l'erreur commise sur l'alliage à examiner et permet par suite de corriger le résultat obtenu pour ce dernier.

b. Départ avec inquartation de cadmium. — On détermine le titre approximatif de l'alliage à examiner, en procédant comme nous l'avons indiqué plus haut, on pèse très exactement 1/2 gramme de l'alliage et on l'introduit dans un creuset en porcelaine dans lequel on a fondu préalablement un petit morceau de cyanure de potassium. On ajoute à la prise d'essai une quantité de cadmium telle que son poids augmenté de celui de l'argent, déjà existant dans l'alliage, soit égal à 2,5 fois le poids de l'or. On fond et lorsque la fusion est complète on laisse refroidir dans l'eau chaude. On retire ensuite le bouton ainsi obtenu et on le jette dans un matras d'essayeur contenant de l'acide azotique à 1,2 de densité. On porte à l'ébullition pendant une heure environ, puis on décante et l'on ajoute à deux reprises différentes de l'acide à 1,3 de densité en faisant bouillir chaque fois pendant dix minutes environ. On décante le 3me acide, on le remplace par de l'eau chaude, on fait bouillir pendant cinq minutes environ afin d'être bien certain d'enlever la totalité de l'azotate de cadmium, on décante encore. On lave à deux reprises différentes avec de l'eau distillée, puis, le matras étant rempli d'eau, on le renverse dans un creuset où le bouton tombe doucement. On décante l'eau du creuset, on sèche le bouton, on le calcine au rouge et on le pèse. On obtient ainsi le poids de l'or contenu, et, d'après Balling, le résultat obtenu est exact jusqu'à la 3me et la 4me décimale.

Dans les dissolutions azotiques réunies et renfermant tout l'argent en dissolution on peut doser ce métal par le procédé volumétrique de Gay-Lussac. On obtiendra le dosage de l'argent avec une grande exactitude, car pendant la fusion de l'alliage avec le cadmium, il n'y a pas de pertes sensibles en métaux précieux. C'est un avantage de la méthode au cadmium sur le procédé d'inquartation avec de l'argent.

c. Départ sans inquartation préalable. — C'est le procédé qui est applicable aux alliages renfermant moins de 30 % d'or.

On prend 1/2 gramme de l'alliage, on le lamine en feuille mince, on l'introduit dans un petit matras, et on l'attaque avec de l'acide à 1,20 de densité en chauffant à 50 ou 60 degrés jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes aient disparu. On décante, on ajoute 25 à 30 grammes d'acide azotique concentré et on chauffe pendant une heure ou deux en maintenant la température à 80 degrés. On décante, on lave à plusieurs reprises avec de l'eau chaude le résidu d'or pulvérulent, puis on remplit le matras d'eau froide et on le renverse sur un creuset où l'or se rassemble lentement. On décante l'eau du creuset en prenant beaucoup de précautions pour ne pas entraîner de l'or pulvérulent, puis on calcine le métal précieux et on le pèse.

Pour être certain de l'exactitude du dosage du métal précieux, il convient de s'assurer qu'il ne retient plus d'argent. A cet effet, on l'attaque par l'eau régale et lorsque la dissolution est complète on étend de beaucoup d'eau. On laisse la liqueur en repos pendant plusieurs heures et si, au bout de ce temps, il ne s'est produit aucun précipité de chlorure d'argent, on peut être certain que ce métal a été entièrement entraîné par l'action de l'acide azotique. S'il se produit un précipité de chlorure d'argent, le dosage de l'or est inexact et il convient de le rectifier en procédant au dosage de l'argent.

On précipite ce métal à l'état de chlorure de sa dissolution azotique. On réunit le précipité au chlorure d'argent provenant de la dissolution de l'or impur dans l'eau régale et on pèse. D'après le poids du chlorure on calcule la proportion d'argent contenu dans l'alliage et par différence on a le poids de l'or.

Comme le dosage de l'argent à l'état de chlorure est extrêmement exact, on peut considérer le dosage de l'or comme exact au même degré.

2° **Départ par l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique concentré attaque complétement tous les alliages d'or et d'argent, pourvu que son action soit suffisamment prolongée. Cette propriété peut être utilisée pour séparer l'or de l'argent dans leurs alliages. Voici comment on doit opérer.

On attaque dans une capsule de platine, par de l'acide sulfurique concentré, l'alliage finement divisé, et l'on maintient à l'ébullition tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux, en ayant soin d'éviter tout soubresaut violent qui pourrait projeter une fraction de la liqueur hors de la capsule. Lorsque l'acide sulfureux a cessé de se dégager, on laisse refroidir, puis on fait passer l'or indissous et la liqueur dans une capsule en porcelaine renfermant un grand volume d'eau froide. On porte à l'ébullition, on lave par décantations l'or indissous, on le calcine au rouge et on le pèse.

Il convient de s'assurer de l'exactitude du dosage en vérifiant si le résidu d'or ne retient plus d'argent.

Pour cela on le dissout dans l'eau régale, on étend de beaucoup d'eau et on laisse la liqueur au repos pendant plusieurs heures. S'il ne se produit pas de précipité de chlorure d'argent, c'est que l'or était pur; s'il s'en produit un, on le recueille, on le pèse, et on en déduit la correction à apporter au dosage de l'or.

Toutefois, comme il est très difficile d'évaluer avec exactitude une petite quantité de chlorure d'argent, le dosage de l'or reste encore incertain après la correction qu'on lui a fait subir. (Rivot.)

La correction ne serait d'ailleurs pas plus certaine, si l'on cherchait à précipiter tout l'argent à l'état de chlorure et à calculer ensuite l'or contenu par différence.

La précipitation de l'argent à l'état de chlorure dans une liqueur sulfurique n'est pas très nette, en effet, et malgré des lavages prolongés on ne parvient pas à enlever au chlorure la totalité de l'acide sulfurique dont il est imprégné ; le dosage de l'argent n'est donc pas très exact, et par conséquent celui de l'or obtenu par différence ne l'est pas davantage.

L'erreur due au reliquat d'argent dans le départ par l'acide sulfurique ne peut donc pas être appréciée avec certitude, mais il faut ajouter qu'il sera toujours possible de l'éviter en prolongeant suffisamment l'attaque de l'alliage par l'acide sulfurique.

3° **Dissolution de l'alliage dans de l'eau régale.** — Le procédé consiste à dissoudre l'alliage dans l'eau régale et à doser l'argent à l'état de chlorure : par différence on obtient le poids de l'or.

Les alliages renfermant plus de 30 % d'argent n'étant pas complètement attaquables par l'eau régale, le procédé en question ne peut être appliqué qu'aux alliages renfermant une quantité d'argent inférieure à cette proportion.

On procède de la manière suivante : L'alliage étant laminé en feuille mince, on en pèse très exactement 1 gramme et on l'attaque par l'eau régale en maintenant à l'ébullition pendant plusieurs heures.

Lorsque l'attaque paraît complète, on étend de beaucoup d'eau, on chauffe à 60 degrés et, lorsque le chlorure d'argent est bien rassemblé, on le lave à plusieurs reprises par décantations et jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus la réaction de l'argent. On recueille alors le chlorure d'argent et on le pèse avec les précautions ordinaires. On en déduit le poids d'argent contenu dans la prise d'essai et par différence on obtient le poids de l'or.

On peut craindre dans l'application du procédé que le chlorure d'argent ne renferme une certaine portion d'alliage inattaqué, et il convient de s'en assurer en dissolvant le chlorure d'argent dans de l'ammoniaque.

Si l'on obtient un résidu insoluble, on l'attaque de nouveau par l'eau régale, après l'avoir lavé soigneusement, afin de lui enlever la totalité de l'ammoniaque dont il est imprégné. Le chlorure d'argent obtenu par cette nouvelle attaque est lavé par décantations, puis dissous dans l'ammoniaque. Si cette dissolution laisse encore un résidu, on recommence sur ce dernier la même série d'opérations que sur le précédent, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'attaque de l'alliage soit complète. On réunit alors les liqueurs ammoniacales renfermant le chlorure d'argent en dissolution, on sature l'ammoniaque par l'acide azotique et on lave par décantations répétées le chlorure d'argent ainsi obtenu. On pèse ce chlorure, on en déduit le poids de l'argent et par différence on obtient le poids de l'or.

La séparation de l'or et de l'argent par l'eau régale entraîne quelquefois

comme on voit, des opérations assez longues et ne permet pas, d'autre part, de doser l'or directement, aussi nous parait-il plus convenable de lui substituer, toutes les fois que cela est possible, les procédés d'inquartation avec de l'argent ou du cadmium.

Or, argent, plomb, tellure, antimoine. — L'analyse des tellurures d'or complexes conduit, le plus souvent, à une liqueur régale renfermant en dissolution de l'or, de l'argent, du plomb, du tellure et de l'antimoine.

La séparation de ces divers corps dans une pareille liqueur peut s'effectuer de la manière suivante :

On fait passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, on sature progressivement par l'ammoniaque, on ajoute un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque et on bouche la fiole, qu'on laisse en repos pendant vingt-quatre heures. L'or, le tellure et l'antimoine restent en dissolution à l'état de sulfosels, l'argent et le plomb précipitent au contraire à l'état de sulfures. On lave longtemps par décantations avec de l'eau chargée de sulfhydrate le précipité des sulfures insolubles et, comme on peut craindre que ces derniers ne retiennent toujours une certaine quantité de sulfures d'or, de tellure et d'antimoine, il est prudent de les redissoudre dans de l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique et de recommencer la précipitation par l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque.

Dans la liqueur sulfhydratée renfermant en dissolution les sulfures d'or, de tellure et d'antimoine, on procède à la séparation des trois métaux en opérant comme il a été déjà indiqué (p. 146).

Quant au plomb et à l'argent, qui se trouvent à l'état de sulfures insolubles, on effectue leur séparation en dissolvant les sulfures à froid, par de l'acide azotique étendu, filtrant pour séparer le soufre indissous et précipitant l'argent à l'état de chlorure, par l'acide chlorhydrique étendu, employé en quantité strictement nécessaire. Le chlorure d'argent est jeté sur un filtre taré, lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante, puis pesé après dessiccation à 100 degrés.

Dans la liqueur azotique renfermant le plomb, on ajoute un peu d'acide sulfurique et on évapore lentement à sec ; vers la fin de l'opération, on fait passer la liqueur dans une capsule tarée, on achève l'évaporation, puis on chauffe jusqu'au rouge sombre et on pèse le sulfate de plomb ainsi formé [1].

Or, argent, cuivre. — La séparation de l'or, de l'argent et du cuivre se

1. Malgré les lavages à l'eau bouillante, le chlorure d'argent retient quelquefois du chlorure de plomb. Il est prudent de s'en assurer en dissolvant, sur le filtre, le chlorure d'argent par de l'ammoniaque faible et laissant la liqueur au repos pendant vingt-quatre heures. Une partie du chlorure de plomb, s'il existe, reste sur le filtre, et une autre partie passe dans la liqueur qui le laisse déposer lentement. On fait passer ce dépôt sur le filtre, on le lave avec de l'eau ammoniacale, puis avec de l'eau pure, et on le dissout ensuite par de l'acide azotique très étendu. La liqueur ainsi obtenue est ajoutée à la liqueur acide renfermant la presque totalité du plomb, et on achève le dosage de ce métal comme nous venons de l'indiquer.

Quant à l'argent, on le précipite de sa dissolution ammoniacale à l'état de chlorure en saturant l'ammoniaque par l'acide azotique et on pèse le chlorure avec les précautions ordinaires.

présente au laboratoire dans l'examen des alliages ternaires que ces trois métaux forment entre eux. Les procédés que l'on peut employer pour effectuer cette séparation, varient avec les proportions suivant lesquelles les trois métaux entrent dans la composition de l'alliage, mais on peut les diviser en deux groupes suivant qu'on évalue le cuivre par différence ou qu'on le dose directement. Dans le premier groupe, on élimine le cuivre par coupellation, et la différence entre le poids de l'alliage primitif et celui de l'alliage coupellé donne la teneur en cuivre ; on procède ensuite à la séparation de l'or et de l'argent en opérant soit sur le bouton de retour, soit sur une nouvelle prise d'essai, ainsi que nous l'indiquerons un peu plus loin.

Dans le deuxième groupe, on entraîne en dissolution soit l'argent et le cuivre, soit l'or, l'argent et le cuivre, et on dose directement les trois métaux.

En d'autres termes, la séparation de l'or, de l'argent et du cuivre peut être effectuée avec ou sans coupellation préalable ; nous allons étudier successivement les méthodes qui se rattachent à ces deux manières de procéder.

1° Séparation avec coupellation préalable. — On détermine en premier lieu, et d'une manière approximative, la teneur en cuivre et en argent de l'alliage proposé. A cet effet, on en prend 1 décigramme qu'on coupelle avec 2 grammes de plomb pauvre ; on pèse le bouton de retour, et la différence avec le poids primitif de l'alliage donne la teneur approximative en cuivre. On traite ensuite le bouton de retour par l'acide azotique concentré ; on pèse le résidu d'or, et par différence on obtient d'une manière approchée la teneur en argent.

On pèse ensuite exactement 1/2 gramme de l'alliage à examiner et on le coupelle avec la quantité de plomb nécessaire à l'entrainement total de cuivre. Cette quantité de plomb est indiquée dans le tableau de d'Arcet (voir p. 153), mais, dans le cas spécial où l'argent atteint une proportion telle dans l'alliage que celui-ci ne soit plus, à proprement parler, qu'un lingot d'argent aurifère avec proportions variables de cuivre, il convient d'employer pour la coupellation les quantités de plomb recommandées par Warrentrapp et consignées dans le tableau suivant :

TITRE DE L'ARGENT EN MILLIÈMES	QUANTITÉ DE PLOMB A EMPLOYER
1000-950	4
950-900	6
900-850	8
850-750	12
750-650	14
650- 0	16

La coupellation doit être conduite à une température d'autant moins élevée que la proportion d'argent dans l'alliage est plus forte et lorsqu'il s'agit d'un

lingot d'argent aurifère on coupelle comme si l'on avait affaire à un alliage d'argent et de cuivre.

Quoi qu'il en soit, une fois le bouton de retour obtenu, on le pèse, après l'avoir soigneusement nettoyé, et la perte de poids subie par l'alliage primitif donne la teneur en cuivre.

Le dosage du cuivre, obtenu de cette manière, n'est certainement pas très exact, car pendant la coupellation il y a des pertes sensibles en métaux précieux, surtout en argent, et la différence entre le poids de l'alliage primitif et celui de l'alliage coupellé comprend non seulement le cuivre éliminé, mais aussi les pertes en or et en argent. On obtient donc la teneur en cuivre avec une certaine surcharge.

Pour séparer et pour doser l'or et l'argent on peut opérer sur le bouton de retour fourni par la première opération. L'essai préliminaire fait connaître approximativement les quantités d'or et d'argent contenues dans ce bouton, et l'on sait par suite quelle est la méthode de séparation qui doit lui être appliquée.

Toutefois, si l'on est obligé de procéder par inquartation, il vaut mieux ne pas opérer sur le bouton de retour, car en soumettant ce dernier à une seconde coupellation, les pertes en or provoquées par cette opération s'ajoutent à celles de la première coupellation, et il est impossible de compter sur un dosage suffisamment exact du métal précieux.

Il est préférable, dans ce cas, de prélever une seconde prise d'essai sur l'alliage, de lui ajouter la quantité voulue d'argent et de coupeller avec le plomb nécessaire. On effectue ensuite le départ sur le bouton de retour, en procédant comme il a été indiqué antérieurement (p. 103).

Le cadmium, ainsi que nous l'avons montré, peut être substitué à l'argent dans l'inquartation, mais comme dans ce cas on procède par simple fusion et non par coupellation, il sera possible d'opérer directement sur le bouton de retour sans crainte d'exagérer les pertes sur le métal précieux.

2° Séparation sans coupellation préalable. — Lorsqu'on veut doser directement l'or, l'argent et le cuivre, il faut avoir recours, suivant les cas, à l'un des procédés suivants :

1° Quelles que soient les proportions suivant lesquelles les trois métaux entrent dans la composition de l'alliage, on peut entraîner en dissolution la totalité de l'argent et du cuivre en faisant agir sur l'alliage et pendant un temps suffisamment long l'acide sulfurique concentré et bouillant.

On prélève 1 gramme sur l'alliage laminé ou réduit à l'état de limaille fine et on l'attaque, dans une capsule de platine, par de l'acide sulfurique concentré, en chauffant à une température un peu supérieure à 100 degrés. Lorsque l'acide sulfureux a cessé de se dégager et que l'on voit se produire les vapeurs blanches d'acide sulfurique, on peut considérer l'attaque comme terminée. On laisse refroidir, on fait passer dans une capsule de porcelaine contenant un grand volume d'eau froide, on chauffe à l'ébullition et on lave par décantations l'or indissous; on pèse ensuite ce dernier avec les précautions ordinaires, après l'avoir séché et calciné.

Dans la liqueur sulfurique on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique et

on le dose à l'état de chlorure : ce mode de dosage, ainsi que nous l'avons déjà fait observer (p. 167), n'est pas extrêmement exact, mais c'est le seul qu'on puisse employer.

Dans la liqueur sulfurique, étendue d'eau au besoin et portée à l'ébullition, on précipite le cuivre à l'état de sulfure par l'hyposulfite de soude, qu'on ajoute par petites portions (Flajolot).

Lorsque la liqueur s'est éclaircie, on reçoit le sulfure sur un filtre, on le sèche, on brûle le filtre à part, on réunit les cendres au précipité, et le tout, mélangé de soufre en poudre, est calciné dans un petit creuset traversé par un courant d'hydrogène sec (H. Rose). On pèse le sulfure de cuivre Cu^2S ainsi formé et on en déduit le poids du cuivre contenu dans l'alliage.

Il est toujours prudent de vérifier que l'or laissé indissous par l'acide sulfurique ne renferme plus d'argent. Pour cela il suffit de le dissoudre dans l'eau régale, d'étendre ensuite la liqueur de beaucoup d'eau et de laisser celle-ci en repos pendant vingt-quatre heures. S'il se produit un précipité de chlorure d'argent, on le recueille, on le pèse et on en déduit la petite correction à apporter au poids de l'or. Cette correction, ainsi que nous l'avons fait observer antérieurement, est incertaine (p. 167), et l'on pourra toujours l'éviter en apportant des soins convenables à l'attaque de l'alliage par l'acide sulfurique.

2° Si l'alliage ne renferme qu'une faible quantité d'or, 15 à 20 % au maximum, on peut employer le départ par l'acide azotique.

L'alliage, réduit en feuille mince, est attaqué par l'acide azotique à 1,30 de densité; après une ébullition suffisamment prolongée, tout l'argent et tout le cuivre sont entraînés en dissolution. On lave l'or par décantation et on le pèse, après l'avoir séché et calciné.

Dans la liqueur azotique, on dose l'argent en le précipitant à l'état de chlorure et en opérant comme il a été déjà expliqué (p. 168).

Quant au cuivre, on le précipite à l'état de bioxyde en neutralisant presque complètement la liqueur par du carbonate de soude, ajoutant de la potasse jusqu'à réaction alcaline, et portant à l'ébullition ; on laisse refroidir, on filtre, on lave à l'eau bouillante le bioxyde, on le sèche, on le calcine et on le pèse (Rammelsberg).

Il faut toujours avoir soin de vérifier que l'or indissous ne retient plus d'argent; pour cela on le dissout dans l'eau régale, on étend de beaucoup d'eau et on opère, comme nous l'avons indiqué plus haut, dans le départ par l'acide sulfurique.

3° Si l'or est dominant dans l'alliage, on peut procéder à la séparation des trois métaux de la manière suivante. On attaque l'alliage réduit en feuille mince par l'eau régale, et lorsque la dissolution est complète on étend de beaucoup d'eau. Le chlorure d'argent précipité, on le recueille, on le pèse et on en déduit le poids de l'argent.

On précipite ensuite l'or par l'acide oxalique et on le pèse avec les précautions bien connues.

Enfin on dose le cuivre en faisant passer dans la liqueur un courant d'acide sulfureux et précipitant par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque; le sulfure de cuivre est recueilli, lavé, séché, calciné et pesé avec les précautions ordinaires.

4° Si l'alliage renferme plus de 30 % d'or, Balling a montré qu'on le rend complètement attaquable par l'acide azotique en lui ajoutant une quantité de cadmium telle que la somme des poids de l'argent, du cuivre et du cadmium soit égale à 2,5 fois le poids de l'or. On déterminera donc approximativement, dans un essai préliminaire, la teneur en argent et en cuivre et on inquartera la quantité de cadmium nécessaire, en opérant d'ailleurs comme nous l'avons indiqué pour les alliages d'or et d'argent (p. 165).

Le départ par l'acide azotique s'effectue également comme pour ces derniers alliages (p. 164), et on pèse l'or indissous avec les mêmes précautions.

Dans la liqueur azotique on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, et du poids du chlorure on déduit le poids de l'argent.

Pour doser le cuivre, on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur, et on porte à l'ébullition jusqu'à apparition des vapeurs blanches d'acide sulfurique; on étend d'eau, on porte de nouveau à l'ebullition et on précipite par l'hyposulfite de soude en opérant comme il a été indiqué plus haut.

Or et platine. — La séparation de l'or et du platine dans leurs alliages peut s'effectuer par deux méthodes différentes :

1° Dissolution de l'alliage dans l'eau régale et précipitation du platine et de l'or, le premier à l'état de chloroplatinate, le second à l'état métallique.

2° Départ du platine par l'acide azotique après inquartation d'une quantité convenable d'argent.

1° Dissolution dans l'eau régale. — On attaque l'alliage, réduit en feuille mince, par l'eau régale, et lorsque la dissolution est complète, on l'évapore presque à sec pour expulser complètement l'acide azotique; dans la liqueur concentrée on ajoute de l'alcool et une dissolution également concentrée de sel ammoniac. On laisse pendant vingt-quatre heures au repos, on fait ensuite passer le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'alcool, on le sèche à 100 degrés, on brûle le filtre à part, on réunit les cendres au précipité et on calcine le tout dans une capsule en platine, en maintenant celle-ci au rouge pendant vingt minutes environ : on obtient ainsi un résidu de platine métallique qu'on pèse.

La liqueur chlorhydrique, tenant l'or en dissolution, est additionnée des eaux de lavage du chloroplatinate d'ammoniaque, puis portée à l'ébullition jusqu'à expulsion complète de l'alcool. On précipite ensuite le métal précieux, soit par l'acide oxalique, soit par le sulfate ferreux, et on pèse l'or à l'état métallique en prenant les précautions précédemment indiquées (Debray).

Il ne conviendrait pas, après avoir expulsé l'acide azotique de la liqueur régale, de procéder d'abord à la précipitation de l'or par l'acide oxalique : cette précipitation exige, en effet, comme nous l'avons vu, qu'on opère en liqueur étendue, et d'autre part la précipitation du platine, à l'état de chloroplatinate, ne peut s'effectuer qu'en liqueur concentrée. On pourrait, au contraire, précipiter l'or avant le platine en se servant du sel ferreux, mais on s'expose ainsi, dans la précipitation ultérieure du chloroplatinate, à entraîner un peu de fer qui, pendant la calcination, s'allie au platine et fausse les résultats du dosage.

Il vaut donc mieux opérer, comme nous l'avons indiqué, en commençant par la précipitation du platine.

2° **Départ du platine par l'acide azotique.** — L'expérience a montré qu'un alliage d'or, d'argent et de platine est complétement attaquable par l'acide azotique, le platine et l'argent passant entièrement en dissolution dans l'acide, lorsque la quantité d'or contenue dans l'alliage est au moins égale à 10 fois le poids du platine et que la quantité d'argent est égale ou supérieure à 3 fois la somme des poids du platine et de l'or (Vauquelin).

C'est cette propriété qu'on utilise dans les procédés de séparation de l'or et du platine que nous allons décrire. Nous distinguerons deux cas, suivant qu'on a affaire à un alliage renfermant plus ou moins de 90 °/₀ d'or.

a. Alliages renfermant plus de 90 °/₀ d'or. — Il suffit d'ajouter à l'alliage 3 fois son poids d'argent pour le rendre attaquable à l'acide azotique. Voici comment on doit opérer : on pèse exactement 1/2 gramme de l'alliage et on le passe à la coupelle avec 1 gr. 5 d'argent fin et 3 grammes de plomb pauvre, en ayant soin, lorsque l'éclair a passé, de secouer un peu la coupelle afin que le bouton de retour ne soit pas trop adhérent.

Lorsque la coupelle est froide, on détache le bouton, on le brosse soigneusement, on l'aplatit sur un tas d'acier et on le recuit; on le lamine ensuite et on le recuit encore; on l'enroule enfin en spirale et, après l'avoir recuit une dernière fois, on le soumet au départ par l'acide azotique. L'opération se conduit comme dans le cas d'un alliage d'or et d'argent (p. 164), mais en prolongeant les trois attaques successives par l'acide azotique. On pèse ensuite le résidu d'or insoluble, et par différence on obtient le platine.

Le dosage obtenu de cette manière n'est pas absolument rigoureux, car quelque soin qu'on apporte à l'attaque du cornet par l'acide azotique, l'or retient toujours quelques traces de platine et d'argent. D'après Pettenkofer, le reliquat d'argent est même plus fort dans ce cas particulier, par suite de la présence du platine, que dans le cas d'un alliage d'or et d'argent (p. 165). L'or est donc toujours obtenu avec une surcharge. On peut essayer d'évaluer la petite quantité d'argent qu'il retient en dissolvant le bouton de retour dans l'eau régale, étendant d'eau, puis recueillant et pesant avec les précautions ordinaires le chlorure d'argent qui s'est précipité. Toutefois, la pesée d'une petite quantité de chlorure d'argent n'étant jamais très exacte, la correction qu'on en déduit pour le dosage de l'or est elle-même incertaine.

D'après Bruno-Kerl, on peut entraîner l'argent contenu dans le cornet d'or en fondant ce dernier avec du bisulfate de potasse; il se forme du sulfate d'argent qu'on entraîne ensuite par lavages. On pourrait également, d'après le même auteur, entraîner le platine à l'état de platinate de potasse en fondant le cornet avec du nitre; mais le nitre attaquant également l'or (p. 43), on s'exposerait ainsi à des pertes sensibles en métal précieux. On peut également essayer de contrôler le résultat obtenu pour l'or en dosant directement le platine dans sa dissolution azotique. On commence par précipiter, à l'état de chlorure, tout l'argent qui a été entraîné en même temps que le platine; puis on évapore à

siccité la dissolution azotique et on calcine au rouge le résidu, dans une capsule de platine tarée préalablement; on pèse, aprés refroidissement, et l'augmentation de poids de la capsule donne le poids du platine métallique.

Le dosage du platine, obtenu de cette manière n'est pas très rigoureux, car le chlorure d'argent, en précipitant, entraine toujours une certaine quantité de chlorure de platine, dont il est très difficile de le séparer (Debray).

Le dosage du platine n'étant pas exact, le contrôle qu'il fournit pour le dosage de l'or n'a, par suite, pas grande valeur, et ce n'est que dans le cas où les deux modes de dosage donneraient pour l'or des résultats sensiblement différents, qu'il faudrait considérer comme suspect le dosage de l'or obtenu par la pesée directe du cornet.

Dans ce cas il faudrait inquarter de nouveau ce dernier avec 3 parties d'argent, recommencer le départ et peser le nouveau cornet, puis soumettre encore ce dernier à la même série d'opérations, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on obtienne le même poids dans deux pesées successives. Ce poids peut être considéré comme donnant la teneur exacte en métal précieux. C'est lorsque l'alliage d'or et de platine contient une proportion de ce dernier métal, voisin de 10 %, qu'on est ainsi conduit à opérer par inquartations successives.

On est d'ailleurs prévenu de la teneur élevée de l'alliage en platine, par la marche de la coupellation, lors de l'inquartation, et par l'aspect du bouton de retour.

Si, dans ce dernier, la proportion de platine atteint 2 % c'est-à-dire, si l'alliage d'or et de platine, avant l'inquartation d'argent, renferme 8 % de platine, la coupellation marche très lentement, l'éclair ne s'obtient qu'à une température trés élevée, et le bouton affecte une forme aplatie avec une surface rugueuse et cristalline et une couleur grisâtre.

Si le bouton de retour renferme 3 % de platine, c'est-à-dire si la proportion de ce métal dépasse 10 % dans l'alliage primitif, les phénomènes précédents s'accentuent et l'éclair disparaît complètement même à une température très élevée.

On voit donc que la coupellation permet, à des indices assez certains, de reconnaître si un alliage d'or et de platine renferme une proportion de platine supérieure ou inférieure à 10 %.

b. Alliages renfermant moins de 90 % *d'or.* — On peut appliquer à ces alliages le procédé des inquartations successives tel que nous l'avons indiqué plus haut, et ne s'arrêter que lorsque deux pesées consécutives sont concordantes.

On peut aussi ajouter à l'alliage une quantité d'or fin telle que la proportion du platine soit inférieure au dixième de la somme du poids de l'or primitivement contenu dans l'alliage et de l'or inquarté : on rentre alors dans le cas précédent Pour appliquer le procédé, il faut commencer par déterminer approximativement la teneur en or de l'alliage proposé. On y arrivera en prélevant 1 décigramme de l'alliage, en l'inquartant avec 3 décigrammes d'argent et en le soumettant au départ. Le poids du cornet donne approximativement la teneur en or. On prélève alors un $^1/_2$ gramme sur l'alliage et on l'inquarte dans

une seule opération avec l'or et l'argent nécessaires. Le bouton de retour est ensuite traité comme plus haut.

Or, argent, platine. — La séparation de l'or, de l'argent et du platine dans leurs alliages, s'effectue toujours en entraînant l'argent en dissolution, soit par l'action de l'acide sulfurique, soit par l'action de l'acide azotique, et en séparant ensuite l'or et le platine dans le résidu, par l'emploi de l'une quelconque des méthodes que nous avons décrites précédemment.

Nous allons étudier successivement les conditions dans lesquelles doivent s'effectuer le départ de l'argent par l'acide sulfurique et son départ par l'acide azotique.

1° Départ par l'acide sulfurique. — Chaudet a montré que l'acide sulfurique agissant sur un alliage d'or, d'argent et de platine, n'entraîne la totalité de l'argent sans dissoudre en même temps des quantités sensibles de platine, que si la quantité d'argent contenue dans l'alliage ne dépasse pas une certaine limite, qui dépend d'ailleurs des proportions relatives de l'or et du platine.

Ainsi, dans un alliage qui ne renferme que des traces d'or ou dans lequel la proportion de platine est inférieure au $^1/_{10}$ de l'or contenu, la quantité d'argent doit être égale à deux fois la somme des poids de l'or et du platine, et ne doit pas dépasser cette limite.

Dans un alliage qui renferme un excès d'or ou des poids égaux d'or et de platine, la quantité d'argent ne doit pas dépasser 1,5 fois la somme des poids de l'or et du platine.

Enfin, dans un alliage qui renferme une quantité de platine égale ou supérieure à 10 fois le poids de l'or, la quantité d'argent doit être égale à 1,25 fois la somme des poids de l'or et du platine.

D'après cela, pour appliquer le procédé du départ par l'acide sulfurique à un alliage d'or, d'argent et de platine, il convient d'abord, dans un essai préliminaire, de déterminer approximativement les proportions suivant lesquelles ces métaux sont alliés. Si, d'après cet essai, l'argent n'est pas en quantité suffisante, on ajoute à l'alliage une proportion de ce métal telle, que l'on satisfasse aux conditions prescrites par Chaudet; si, au contraire, l'argent est en excès, il convient d'inquarter l'alliage avec une quantité d'or fin suffisante, pour constituer un nouvel alliage présentant les proportions voulues.

L'essai préliminaire se fera de la manière suivante. On inquarte l'alliage avec deux fois son poids d'argent; puis on attaque le bouton de retour, laminé, par de l'acide sulfurique concentré. On sèche, on calcine et on pèse le résidu après l'avoir lavé : on a ainsi le poids de l'or et du platine et, par différence, celui de l'argent. On dose rapidement l'or dans le résidu, en employant l'un des procédés que nous avons indiqués pour la séparation de l'or et du platine et on obtient le platine par différence.

Les teneurs de l'alliage en or, argent et platine étant ainsi obtenues, on prélève $^1/_2$ gramme sur l'alliage à examiner et on l'inquarte avec la quantité

d'argent ou d'or nécessaire. Le bouton de retour est laminé, enroulé en cornet et recuit. On le fait alors bouillir à deux reprises différentes avec de l'acide sulfurique à 1,85 de densité; l'argent est ainsi entraîné à l'état de sulfate. On lave le résidu avec de l'eau chargée d'acide sulfurique, puis avec de l'eau pure; on le calcine ensuite au rouge et on le pèse. On obtient ainsi le poids de l'or et du platine et, par différence, celui de l'argent. On sépare ensuite l'or et le platine par l'un des procédés que nous avons décrits précédemment.

On pourrait, si l'on veut, doser directement l'argent, en le précipitant à l'état de chlorure de sa dissolution sulfurique, mais la présence de l'acide sulfurique (p. 167) rendant ce dosage inexact, il n'y a pas grand intérêt à l'effectuer.

2° Départ par l'acide azotique. — Le départ de l'argent par l'acide azotique peut s'effectuer dans les conditions suivantes d'après H. de Jüptner. On fond l'alliage d'or, d'argent et de platine avec cinq à huit fois son poids de zinc. La fusion s'effectue dans un creuset en porcelaine, en ayant soin de recouvrir la masse fondue de colophane, afin de prévenir toute oxydation. On laisse refroidir, puis on attaque le bouton obtenu par de l'acide azotique; tout l'argent et tout le zinc sont entraînés en dissolution, tandis que l'or et le platine restent à l'état de résidu insoluble. On sèche, on calcine et on pèse ce résidu, puis on sépare l'or du platine par l'un des procédés connus.

On peut ici doser directement l'argent, en le précipitant, à l'état de chlorure, de sa dissolution azotique. Le dosage ainsi obtenu sera très exact,

D'après Balling, on peut substituer le cadmium au zinc, et si la proportion du platine contenu ne dépasse pas 1 %, il suffit d'inquarter l'alliage avec une quantité de cadmium telle que la somme des poids de l'argent et du cadmium soit égale à 2,7 fois le poids de l'or.

Or, argent, platine et cuivre. — La séparation de l'or, de l'argent, du platine et du cuivre dans leurs alliages, peut s'effectuer par les méthodes suivantes :

1° On prélève une prise d'essai sur l'alliage et on la coupelle avec la quantité de plomb nécessaire à l'entraînement total du cuivre. On pèse le bouton de retour, et la perte de poids de l'alliage fait connaître la teneur en cuivre.

On sépare ensuite l'or, l'argent et le platine soit dans le bouton de retour, soit dans une autre prise d'essai, en employant l'un des procédés que nous avons décrits plus haut.

La quantité de plomb nécessaire à l'entraînement total du cuivre dans la coupelle dépend des quantités de cuivre et de platine contenues dans l'alliage.

Si ce dernier renferme au plus 20 % de cuivre et 20 % de platine, il faut employer 8 à 10 parties de plomb pour 1 partie d'alliage.

Si l'alliage renferme au moins 50 % de cuivre et au plus 20 % de platine, il faut coupeller 1 partie d'alliage avec 14 ou 16 parties de plomb. Enfin, si l'alliage renferme plus de 50 % de cuivre et plus de 20 % de platine, on doit coupeller une première fois avec 50 parties de plomb, puis une seconde fois avec 4 parties de plomb,

On commencera donc, avant d'effectuer la séparation et le dosage définitifs

de l'or, de l'argent, du platine et du cuivre, par déterminer dans un essai préliminaire et d'une façon approximative les proportions suivant lesquelles ces métaux sont alliés. Cet essai s'effectuera en coupellant une prise d'essai avec un excès de plomb, ce qui donnera le cuivre, puis en traitant le bouton de retour, comme nous l'avons indiqué pour l'essai préliminaire des alliages d'or, d'argent et de platine.

Les teneurs approchées des divers métaux étant ainsi connues, on pèse exactement un $^1/_2$ gramme de l'alliage à examiner et on le coupelle avec la quantité de plomb convenable. La coupellation doit être conduite à haute température et la coupelle ne doit être sortie du moufle qu'après refroidissement complet. On pèse le bouton après l'avoir soigneusement nettoyé, et la perte de poids subie par la prise d'essai donne la teneur en cuivre.

On traite ensuite le bouton d'or, d'argent et de platine, comme nous l'avons indiqué à propos des alliages de ces trois métaux. Si toutefois on est obligé d'opérer par inquartation d'argent ou d'or, il vaut mieux prélever une seconde prise d'essai et la passer à la coupelle avec la quantité d'or ou d'argent nécessaire, puis traiter le bouton par l'acide sulfurique comme nous l'avons déjà expliqué. En effectuant en effet l'inquartation sur le bouton provenant de la coupellation de l'alliage, on provoque par cette seconde opération des pertes en métaux précieux, qui s'ajoutent aux pertes de la première opération, et qui ne permettent plus de compter sur un dosage suffisamment exact de l'or, de l'argent et du platine.

Il sera donc préférable, ainsi que nous l'indiquons, d'opérer sur une seconde prise d'essai en effectuant sur cette dernière, et dans une seule opération, l'inquartation et l'élimination du cuivre.

2° On peut employer le procédé de Jüptner et fondre l'alliage avec 5 à 8 fois son poids de zinc. On opère comme dans le cas d'un alliage d'or, d'argent et de platine. Le culot obtenu est traité par l'acide azotique, qui entraîne en dissolution la totalité de l'argent et du cuivre, et laisse un résidu d'or et de platine. Dans la dissolution on précipite l'argent à l'état de chlorure, on pèse ce dernier avec les précautions ordinaires, et du poids ainsi obtenu on déduit la teneur en argent.

Dans le résidu, on sépare l'or et le platine par l'un des procédés que nous avons indiqués antérieurement.

Connaissant ainsi les poids de l'or, de l'argent et du platine contenus, on en déduit par différence le poids du cuivre.

Or et palladium. — La séparation de l'or et du palladium se présente au laboratoire dans l'examen des alliages que ces deux métaux forment entre eux. On peut, pour effectuer cette séparation, avoir recours à l'un ou l'autre des deux procédés suivants :

1° On attaque 1 gramme de l'alliage en le fondant avec 6 à 8 grammes de bisulfate de potasse ; le palladium est ainsi transformé en sulfate palladeux d'une couleur rouge brun foncé. La masse fondue est traitée par de l'eau bouillante, légèrement sulfurique, qui entraîne en dissolution le sulfate de protoxyde

de palladium, et laisse l'or comme résidu. Ce dernier peut toutefois retenir encore quelques traces de palladium ; pour s'en assurer on le fond encore une fois avec du bisulfate de potasse et, si les eaux de lavage ne présentent plus la couleur des sels palladeux, on peut être certain que tout le palladium a été entraîné. On pèse alors le résidu d'or après l'avoir coupellé et, par différence, on obtient le poids du palladium (H. Rose).

2° Un alliage d'or, d'argent et de palladium est entièrement attaquable par l'acide azotique, si la proportion d'argent contenu dans l'alliage n'est pas inférieure à trois fois le poids de l'or. On pourra donc prendre 1 gramme de l'alliage à examiner, l'inquarter avec 3 grammes d'argent, en le passant à la coupelle avec ce poids d'argent et 5 à 6 grammes de plomb, puis soumettre le bouton de retour au départ par l'acide azotique.

Le bouton doit être laminé en feuille très mince, puis attaqué par de l'acide azotique à 1,33 de densité. On porte à l'ébullition, en ajoutant, de temps en temps, de petites quantités d'acide azotique, jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes aient entièrement disparu. On étend d'eau l'acide azotique, on la décante, on lave le résidu d'or par décantations avec de l'eau bouillante, puis on remplit le matras avec de l'eau froide et on le renverse dans un petit creuset de biscuit où l'or descend doucement. On décante l'eau du creuset, et on pèse l'or avec les précautions ordinaires, après l'avoir séché et calciné.

Dans les liqueurs réunies et contenant l'argent et le palladium en dissolution, on précipite l'argent à l'état de chlorure par l'acide chlorhydrique, puis on sature la liqueur avec du carbonate de soude et on ajoute du cyanure de mercure.

Le palladium précipite à l'état de cyanure, mais pour que la précipitation soit complète, il faut laisser la liqueur au repos pendant 24 heures environ ; on lave ensuite le précipité par décantations, on le fait passer sur un filtre, on le sèche à 100 degrés, on le calcine au rouge et on pèse le résidu de palladium métallique ainsi obtenu.

Or, argent, palladium. — L'or, l'argent et le palladium se rencontrent associés dans quelques alliages naturels ou artificiels ; on peut employer pour les séparer les procédés suivants :

1° On attaque, comme plus haut, 1 gramme de l'alliage par 6 à 8 grammes de bisulfate de potasse, et l'on reprend la masse fondue par de l'eau bouillante sulfurique ; on recommence l'attaque au bisulfate de potasse et on entraîne les dernières traces d'argent et de palladium par lavages avec de l'eau sulfurique (H. Rose).

Le résidu d'or insoluble est pesé après calcination ; quant à l'argent, on le précipite et on le dose à l'état de chlorure, et le palladium, précipité à l'état de cyanure, en opérant comme plus haut, est pesé à l'état métallique.

2° On inquarte l'alliage avec la quantité d'argent nécessaire pour le rendre attaquable à l'acide azotique, on pèse le résidu d'or métallique après avoir entraîné en dissolution l'argent et le palladium, et on précipite l'argent à l'état de chlorure. Du nombre ainsi obtenu pour l'argent on retranche le poids de

l'argent inquarté, et on obtient la proportion de ce métal primitivement contenue dans l'alliage.

On obtient le palladium par différence ou on le dose directement en le précipitant directement de sa dissolution à l'état de cyanure et le pesant à l'état métallique après calcination.

Or et rhodium. — On peut avoir à séparer ces deux métaux dans les alliages qu'ils forment entre eux. A cet effet on attaque l'alliage par l'eau régale et, lorsque la dissolution est obtenue, on évapore lentement à sec en terminant l'évaporation dans un creuset de platine. On ferme ce dernier à l'aide d'un couvercle muni d'un trou dans lequel on fait passer un tube de platine. On fait arriver par ce tube un courant d'hydrogène pur et sec en chauffant le creuset un peu au-dessus du rouge sombre; l'or et le rhodium sont ainsi ramenés à à l'état métallique sans être combinés. On les traite par l'eau régale très faible, qui dissout l'or et laisse le rhodium insoluble. On pèse ce dernier et on obtient l'or par différence (Rivot).

On pourrait aussi, dans la dissolution régale des deux métaux, précipiter l'or par le sulfate ferreux et, après l'avoir pesé, avec les précautions indiquées antérieurement, obtenir le rhodium par différence (Bruno-Kerl).

Or, argent, rhodium. — La séparation de l'or, de l'argent et du rhodium dans leurs alliages peut s'effectuer de la manière suivante :

On passe l'alliage à la coupelle avec 3 parties d'argent et 2 parties de plomb. Le bouton de retour, laminé en feuille mince, est traité par de l'acide azotique, qui entraîne en dissolution tout l'argent, une faible partie du rhodium et laisse insolubles l'or et la majeure partie du rhodium.

La dissolution azotique est traitée par de l'acide chlorhydrique, de manière à précipiter tout l'argent à l'état de chlorure; la totalité du rhodium est entraînée en même temps.

Le précipité, chauffé à une température un peu supérieure au rouge sombre, est soumis à un courant d'hydrogène pur et sec. L'argent et le rhodium sont ainsi réduits à l'état métallique, sans être combinés. On les traite par l'acide azotique, qui dissout l'argent et laisse le rhodium insoluble.

Dans la dissolution azotique, on précipite et on dose l'argent à l'état de chlorure : en retranchant du poids de l'argent ainsi obtenu celui de l'argent inquarté, on obtient la proportion de ce métal contenue dans l'alliage.

Le résidu d'or et de rhodium est traité par l'eau régale faible, qui laisse un résidu de rhodium et entraîne tout l'or et une petite quantité de rhodium en dissolution.

La dissolution régale est évaporée à sec et le résidu, chauffé au rouge sombre, est soumis à un courant d'hydrogène pur et sec, de manière à ramener l'or et le rhodium à l'état métallique.

En traitant alors les deux métaux par l'eau régale faible, on entraîne l'or en dissolution et on laisse le rhodium insoluble.

On pèse ensemble tous les résidus de rhodium et on obtient ainsi le poids de ce métal contenu dans la prise d'essai. On précipite ensuite l'or de sa dissolution régale en employant soit le sulfate ferreux, soit l'acide oxalique, et on le pèse à l'état métallique.

Or et iridium. — Pour séparer l'or et l'iridium dans leurs alliages, on peut avoir recours à l'un des deux procédés suivants :

1° On attaque l'alliage par l'eau régale; l'or seul passe en dissolution, l'iridium reste insoluble (Tennant).

On pèse ce dernier, puis on précipite l'or à l'état métallique, en employant l'un des procédés ordinaires.

On peut craindre qu'une faible quantité d'iridium n'ait été entraînée en dissolution avec l'or.

Dans ce cas, on évapore la liqueur à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de platine. On soumet ensuite le résidu, chauffé au rouge vif, à un courant d'hydrogène pur et sec, qui ramène l'or et l'iridium à l'état métallique. Ces deux métaux ne sont plus combinés, mais bien à l'état de simple mélange. On les traite par l'eau régale, qui dissout l'or seul et laisse un résidu d'iridium qu'on pèse. Quant à l'or, il est précipité et dosé par les méthodes ordinaires.

2° On peut opérer par voie sèche et fondre une partie de l'alliage réduit en limaille avec $^1/_4$ d'arséniate de soude, 1 $^1/_2$ de flux noir et 1 $^2/_3$ de flux ordinaire. On obtient ainsi un speiss qui renferme tout l'iridium et un culot de plomb qui renferme tout l'or. On coupelle ce culot et on pèse le bouton d'or; par différence on obtient l'iridium.

B. *ANALYSE SCIENTIFIQUE DES PRODUITS D'ART.*

Les produits d'art de l'or sont extrêmement nombreux et peuvent être classés de la manière suivante :

1° L'or métallique, tel que le fournissent les usines à or ou les ateliers d'affinage;

2° Les alliages;

3° Les produits chimiques, tels que le chlorure d'or, le pourpre de Cassius, etc., qui sont utilisés dans les arts;

4° Les produits, tels que mattes crues ou mattes grillées, plombs d'œuvre, concentrés, fumées, fonds de coupelle, etc , etc., donnés par les usines qui traitent les minerais aurifères;

5° Les rejets de tous genres, tels que regrets d'orfèvre, lissés d'établis, poncés d'or, etc., fournis par les ateliers où l'on élabore le métal précieux.

Parmi tous ces produits, il n'est guère que l'or métallique et les alliages que l'on soumette, au laboratoire, à un examen analytique détaillé.

Les produits chimiques ainsi que les rejets d'ateliers ne sont jamais analysés complètement, et l'on se borne à déterminer leur valeur commerciale par des essais spéciaux dont la description appartient à la 3e partie de la Docimasie.

Les produits donnés par les usines ne sont eux-mêmes examinés qu'au point de vue de leur teneur en métal précieux, teneur que l'on détermine par l'un des procédés par voie sèche que nous avons décrits antérieurement. Toutefois, et afin de régler et d'apprécier la marche des opérations métallurgiques qui donnent naissance à ces divers produits, on effectue quelquefois dans les usines l'analyse complète de ces derniers. Mais cette analyse est toujours conduite sans tenir compte de la présence de l'or, et dès lors la description des procédés qui permettent de l'effectuer n'appartient pas à la docimasie de ce métal précieux. En résumé, nous n'avons à examiner ici que la manière dont on doit conduire au laboratoire l'examen de l'or métallique et celui des alliages formés par ce métal.

Or métallique. — On peut distinguer deux classes d'or métallique :

1° L'*or brut*, tel qu'il est livré par les usines à or aux ateliers d'affinage;

2° L'*or raffiné* provenant des ateliers d'affinage.

L'or brut n'est jamais pur; il renferme toujours de l'argent et des proportions variables de corps étrangers tels que l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, le fer, le plomb, le bismuth, etc., etc.; sa composition variant d'ailleurs nécessairement avec les minerais dont il a été extrait et le mode de traitement appliqué à ces derniers.

L'or raffiné est généralement très pur et son titre ne descend jamais au-dessous de 998 millièmes, mais il renferme encore des traces d'argent et de quelques métaux communs.

La détermination des métaux étrangers contenus dans l'or brut présente un intérêt spécial au point de vue de l'affinage, car les difficultés de cette opération métallurgique et la marche qu'il convient de lui imprimer dépendent essentiellement de la nature et de la proportion de ces métaux.

Il y a également intérêt à faire l'analyse de l'or raffiné afin de constater la présence de certains corps, tels que l'arsenic, l'antimoine, le plomb, le bismuth, etc., dont quelques traces suffisent, ainsi que nous l'avons vu antérieurement, pour altérer complètement les propriétés physiques du métal précieux. L'analyse de l'or raffiné et celle de l'or brut se font d'ailleurs par les mêmes procédés; nous nous contenterons donc d'exposer ici d'une manière générale comment doit être conduite l'analyse d'un lingot d'or dans lequel on suppose exister de l'argent, de l'arsenic, de l'antimoine, du cuivre, du plomb, du bismuth et du fer.

L'analyse comprend deux séries d'opérations :

1° On détermine l'or, l'argent et les métaux étrangers;

2° On détermine à nouveau, et par un autre procédé, l'or et l'argent, la pre-

mière série d'opérations ne permettant pas d'obtenir les deux métaux précieux, et surtout l'or, avec une exactitude suffisante.

1° Détermination de l'or, de l'argent et des métaux étrangers. — On prélève une prise d'essai d'un poids assez fort, 4 à 5 grammes environ, s'il s'agit d'un lingot d'or brut, et 7 à 8 grammes s'il s'agit d'or raffiné. On lamine la prise d'essai de manière à l'amener à l'état de feuille extrêmement mince, et on l'attaque par l'eau régale en chauffant à 60 degrés environ. On prolonge l'attaque très longtemps et, lorsque la dissolution est complète, on expulse l'acide azotique par ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique. On ajoute alors 1 gramme d'acide tartrique, on étend d'eau et on laisse le chlorure d'argent se rassembler ; on le lave par décantation, puis on le dissout par l'ammoniaque, afin de s'assurer si tout l'alliage a été attaqué ou s'il n'y a pas eu un peu de chlorure de plomb entraîné en même temps que le chlorure d'argent; s'il y a un résidu, on l'attaque de nouveau par l'eau régale et on opère comme il a été indiqué antérieurement à propos des alliages d'or et d'argent (p. 167). On réunit les liqueurs ammoniacales renfermant l'argent, on sature l'ammoniaque par l'acide azotique et on pèse le chlorure d'argent avec les précautions ordinaires.

Dans la liqueur renfermant en dissolution l'or, l'arsenic, l'antimoine, le plomb, le bismuth, le fer et le cuivre, on précipite l'or par l'acide oxalique, on le pèse après calcination.

Dans la solution acide on ajoute alors de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque ; les sulfures de fer, plomb, bismuth et cuivre précipitent, tandis que l'arsenic et l'antimoine restent dissous à l'état de sulfosels. On lave par décantations le précipité des sulfures avec de l'eau chargée de sulfhydrate, on jette le précipité sur un filtre et on achève de laver avec de l'eau pure.

On décompose alors la liqueur sulfhydratée par de l'acide chlorhydrique étendu, et on lave par décantations le précipité de soufre, de sulfure d'arsenic et de sulfure d'antimoine ainsi obtenu ; on jette le précipité sur un filtre taré, on le sèche à 100 degrés et on pèse : l'augmentation de poids du filtre donne le poids du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine.

Sur une portion du précipité, on dose le soufre, en procédant comme nous l'avons indiqué antérieurement (p. 142); on en déduit la quantité de soufre contenu dans le précipité total, et par différence on obtient l'arsenic et l'antimoine.

Si l'on veut séparer ces deux corps, le procédé le plus simple consiste à traiter le précipité du soufre et des sulfures par de l'acide chlorhydrique un peu concentré, en chauffant à 60 degrés environ. Le soufre et le sulfure d'arsenic restent comme résidu ; on les lave par décantation, puis on les fait passer sur un filtre taré, on achève de les laver avec de l'eau pure, on sèche à 100 degrés et on pèse. On détermine ensuite le soufre en opérant comme on sait, et par différence on obtient l'arsenic. On rapporte le poids de l'arsenic ainsi trouvé pour une fraction du précipité au poids total de ce précipité, et comme on connaît déjà la proportion de soufre que ce dernier contient, on en déduit par différence le poids de l'antimoine.

Il arrive fréquemment que l'arsenic et l'antimoine sont en trop petite quantité pour que le procédé que nous indiquons puisse conduire à leur dosage. Dans ce cas, il faudra opérer de la manière suivante : on attaque le précipité du soufre et des sulfures d'arsenic et d'antimoine par l'eau régale ; on étend d'eau, on filtre et on ajoute une dissolution chlorhydrique de peroxyde de fer contenant de $0^{gr},25$ à $0^{gr},30$ d'oxyde. On verse de l'ammoniaque en excès, on lave à l'eau bouillante le précipité de sesquioxyde de fer qui a entraîné tout l'arsenic et tout l'antimoine, puis on le traite par une petite quantité d'acide sulfurique pur, et enfin on essaye le liquide ainsi obtenu à l'appareil de Marsh. En comparant les taches qu'il fournit à celles produites par des poids connus d'arsenic et d'antimoine, on peut arriver à apprécier approximativement la proportion de ces deux corps (E. Cumenge).

Pour séparer le plomb, le bismuth, le cuivre et le fer dans le précipité des sulfures obtenu plus haut, on attaque ce précipité par de l'acide chlorhydrique un peu concentré, puis dans la liqueur acide on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, en étendant d'eau la liqueur à mesure que le gaz est en excès. Le plomb, le bismuth et le cuivre précipitent en totalité à l'état de sulfures ; le fer reste au contraire entièrement en dissolution. On lave les sulfures par décantations, puis on cherche le fer dans les liqueurs acides réunies. A cet effet, on expulse l'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le soufre, on peroxyde le fer, on le précipite par l'ammoniaque et on pèse le sesquioxyde ainsi obtenu après l'avoir lavé, séché et calciné.

Pour déterminer le plomb, le bismuth et le cuivre, on transforme en sulfates les sulfures de ces trois métaux. A cet effet, on traite ces sulfures, dans une capsule de porcelaine par de l'acide azotique un peu étendu, et lorsque la décomposition est complète, on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique, on évapore très lentement à siccité et on chauffe le résidu au rouge sombre jusqu'à ce que l'acide en excès ait été volatilisé. On laisse refroidir, puis on lave avec de l'eau pure le résidu, de manière à entraîner tout le sulfate de cuivre. On imprègne de nouveau le résidu d'un peu d'acide sulfurique, on évapore à sec, on chauffe au rouge sombre et on reprend par l'eau.

On a de cette manière une dissolution renfermant tout le cuivre à l'état de sulfate et un résidu contenant le plomb et le bismuth à l'état de sulfates insolubles. On précipite le cuivre à l'état de sulfure de sa dissolution, en acidifiant légèrement celle-ci par de l'acide chlorhydrique, la portant à l'ébullition et ajoutant par petites portions de l'hyposulfite d'ammoniaque. Le précipité, mêlé avec du soufre en poudre, est calciné dans un petit creuset en présence d'un courant d'hydrogène sec ; on pèse ensuite le sulfure Cu^2S ainsi obtenu.

Le résidu des sulfates de plomb et de bismuth est ensuite traité par de l'acide chlorhydrique concentré qu'on porte à l'ébullition. On ajoute de l'alcool absolu qu'on laisse agir pendant 24 heures environ, on jette ensuite le tout sur un filtre et on lave le résidu sur le filtre avec de l'alcool concentré. On entraîne ainsi la totalité du bismuth en dissolution, tandis que le plomb reste insoluble sur le filtre à l'état de chlorure et de sulfate.

On sèche le filtre à 100°, on détache le précipité du filtre, on brûle ce dernier, on réunit ses cendres au précipité et on traite le tout, dans une capsule

de porcelaine exactement tarée, par de l'acide azotique et un peu d'acide sulfurique. On évapore lentement à sec et on chauffe au rouge sombre jusqu'à ce que les vapeurs d'acide sulfurique aient cessé de se dégager. On pèse la capsule après refroidissement et on obtient ainsi le poids du sulfate de plomb.

Quant au bismuth, on le précipite et on le dose à l'état d'oxychlorure, après avoir expulsé l'alcool de la liqueur qui tient ce métal en dissolution.

2° **Détermination de l'or et de l'argent.** — On effectue un essai préliminaire, en prélevant 1 décigramme sur le lingot à examiner et le coupellant avec 2 grammes de plomb pauvre. On pèse le bouton de retour, et la perte de poids éprouvée par la prise d'essai donne d'une manière approchée la somme des poids des métaux communs contenus dans le lingot. On attaque le bouton de retour par de l'acide azotique concentré, on pèse le résidu d'or, et par différence on obtient approximativement la teneur en argent.

On prélève alors 1/2 gramme sur le lingot et on le coupelle avec la quantité de plomb qu'exigerait, d'après le tableau de d'Arcet, un alliage renfermant une quantité de cuivre représentée par la somme des poids des métaux étrangers contenus dans la prise d'essai. On pèse le bouton de retour après refroidissement et l'on obtient ainsi la somme des poids de l'or et de l'argent contenus dans 1/2 gramme du lingot à examiner.

On effectue ensuite la séparation de l'or et de l'argent, soit sur le bouton de retour, soit sur une autre prise d'essai, si l'on procède par inquartation d'argent (p. 162) et en opérant d'ailleurs exactement comme nous l'avons indiqué pour les alliages d'or, d'argent et de cuivre (p. 168).

On obtient ainsi pour l'or et pour l'argent un dosage beaucoup plus exact certainement que celui qui a été obtenu dans la première série d'opérations. Nous avons d'ailleurs indiqué antérieurement le degré d'exactitude que comporte l'emploi de chaque procédé de séparation de l'or et de l'argent; nous n'avons donc pas à revenir sur ce sujet. Toutefois, nous signalerons ici les causes d'erreur qui pourraient résulter, dans le dosage de l'or, de la présence, dans le lingot, de quelques traces des métaux de la mine de platine. Ces métaux se retrouvent, après la coupellation, dans le bouton de retour, et leur présence est signalée par des caractères assez nets que nous avons déjà indiqués et que nous rappellerons brièvement en étudiant l'influence exercée par chaque métal sur le dosage de l'or. Nous supposerons d'ailleurs qu'on ait procédé par inquartation d'argent, ce qui est le cas le plus fréquent, et que le bouton de retour doive être soumis, par suite, au départ par l'acide azotique.

La présence de quelques milliémes de platine est signalée par l'aspect rugueux et cristallin qu'offre, par places, le bouton de retour ; si la proportion de platine est plus élevée, le bouton devient entièrement cristallin et prend une couleur grisâtre et une forme aplatie. En général, l'or brut et l'or raffiné ne contenant que des quantités extrêmement faibles de platine, la proportion de ce métal contenue dans le bouton de retour est elle-même très petite et, par suite, dans le départ par l'acide azotique, le platine et l'argent seront entraînés en même temps en dissolution (p. 176) : le dosage de l'or ne sera donc pas affecté par la présence du platine. Si l'on a pris soin, d'ailleurs, de peser le

bouton de retour avant de procéder au départ, il suffit de précipiter l'argent, à l'état de chlorure, de sa dissolution azotique et de le doser en cet état pour obtenir ensuite par différence la proportion de platine contenue dans le bouton de retour. Le rhodium, l'iridium, l'osmiridium se reconnaissent aux petites taches noires qu'ils forment sur le bouton de retour et que l'on ne peut souvent apercevoir qu'à l'aide de la loupe. Dans le départ par l'acide azotique, ces corps ne sont pas dissous en même temps que l'argent ; en pesant le cornet d'or, on obtient donc le poids du métal précieux avec un certain excès marqué par la somme des poids du rhodium, de l'iridium et de l'osmiridium. On peut d'ailleurs apprécier avec une approximation suffisante l'erreur commise sur le dosage de l'or, en procédant de la manière suivante : on attaque le cornet par l'eau régale faible, qui dissout l'or sans entraîner des proportions sensibles de rhodium, iridium et osmiridium ; on pèse le résidu après l'avoir lavé, séché et calciné, et le poids ainsi obtenu fait connaître la correction qu'il convient d'apporter au dosage du métal précieux. Le palladium, s'il existe dans le bouton, est entraîné en même temps que l'argent, pourvu qu'on ait fait l'inquartation avec 3 parties d'argent pour 1 partie d'or. On pourra le doser, si on le juge nécessaire, en précipitant d'abord l'argent à l'état de chlorure, puis saturant la liqueur par du carbonate de soude, précipitant par le cyanure de mercure, calcinant le précipité et pesant le palladium métallique.

On peut s'assurer d'ailleurs que le cornet d'or ne tient pas de traces de palladium, en le fondant avec 6 à 8 parties de bisulfate de potasse; si l'or renferme du palladium, il se forme du sulfate palladeux, facilement reconnaissable à sa couleur rouge brun et que l'on peut entraîner par lavages à l'eau bouillante sulfurique.

Alliages. — Nous avons déjà, en étudiant la séparation de l'or et des différents métaux, examiné les principaux alliages que l'on rencontre dans la pratique et indiqué la manière dont il convient de procéder au dosage des divers métaux qui les constituent. Nous ajouterons ici qu'on effectue très rarement l'analyse complète d'un alliage d'or, c'est-à-dire non seulement la détermination des métaux principaux qui constituent l'alliage, mais aussi celle des métaux étrangers qui les accompagnent en faible proportion. Les alliages sont presque toujours, en effet, préparés avec des métaux très purs et ils ne renferment, par suite, que des traces de métaux étrangers qu'il est sans intérêt de doser. Si toutefois l'on voulait procéder à la recherche de ces derniers, il conviendrait d'opérer comme nous l'avons indiqué pour l'analyse complète d'un lingot d'or, en faisant varier les procédés de séparation suivant les métaux que l'on se proposerait de rechercher; il ne nous paraît pas utile d'examiner les divers cas qui peuvent se présenter.

Dans l'analyse des alliages d'or et de cuivre, ou d'or, d'argent et de cuivre, nous ferons observer qu'il y a toujours lieu, si l'on applique le procédé du départ par l'acide azotique, de tenir compte, dans le dosage de l'or, des causes d'erreur qui peuvent résulter de la présence dans l'alliage des traces des métaux de la mine de platine. On éliminera d'ailleurs ces causes d'erreur en

procédant, comme nous l'avons indiqué plus haut, pour le dosage de l'or dans un lingot d'or.

C. *ANALYSE SCIENTIFIQUE DES MINÉRAUX ET MINERAIS D'OR.*

a. MINÉRAUX.

Or natif. — L'or natif n'est jamais pur ; il renferme toujours des quantités variables d'argent et des proportions assez faibles de métaux communs, parmi lesquels on a signalé surtout le fer et le cuivre et plus rarement le cobalt, le bismuth et l'antimoine.

Nous exposerons l'analyse d'un or natif dans lequel nous supposerons que l'on veuille déterminer l'or, l'argent, le fer et le cuivre : l'examen d'un cas plus complexe se conduirait comme celui d'un lingot d'or brut, et il nous paraît inutile d'y revenir.

On prélève sur l'or à analyser une prise d'essai assez forte, 3 à 4 grammes environ, afin d'arriver à un dosage exact du fer et du cuivre. On lamine la prise d'essai, et lorsqu'elle est en feuille suffisamment mince on l'attaque par l'eau régale en chauffant vers 60 degrés environ. Si la proportion d'argent contenu dans l'échantillon est élevée, et elle dépasse quelquefois 30 % dans certaines variétés d'or natif, l'attaque est extrêmement longue à se produire ; si, au contraire, la proportion d'argent est inférieure à 10 %, l'attaque se fait toujours avec rapidité.

Quoi qu'il en soit, lorsque la dissolution paraît être complète, on étend de beaucoup d'eau et on laisse le chlorure d'argent se rassembler. On le lave par décantations avec de l'eau faiblement acidulée par de l'acide azotique, puis on le dissout en le traitant par de l'ammoniaque faible, et si l'on obtient un résidu, c'est que l'alliage n'a pas été complètement attaqué. Dans ce cas, on recommence sur le résidu l'attaque à l'eau régale, et l'on répète la même série d'opérations.

Lorsque l'attaque est complète, on traite par l'acide azotique les liqueurs ammoniacales réunies tenant le chlorure d'argent en dissolution, on recueille le précipité de chlorure ainsi obtenu et on le pèse avec les précautions ordinaires ; du poids du chlorure d'argent on déduit ensuite la proportion de ce métal contenue dans l'or natif. Dans la liqueur régale, renfermant l'or, le fer et le cuivre en dissolution, on précipite l'or à l'état métallique par l'acide oxalique, en prenant les précautions précédemment indiquées (p. 129). On sèche, calcine et pèse l'or métallique ainsi obtenu.

Pour séparer le fer et le cuivre, on traite la liqueur dans laquelle ils se trouvent en dissolution, par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque ; on précipite ainsi le fer et le cuivre à l'état de sulfures. On laisse le précipité se rassembler pendant vingt-quatre heures, puis on décante la liqueur claire et on dissout

les sulfures en les attaquant par l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide azotique. On filtre pour séparer le soufre indissous et dans la liqueur acide étendue on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré. On recueille le précipité, on le sèche, on le calcine au rouge sombre, après l'avoir mélangé de soufre en poudre, et on le pèse. La proportion de cuivre est calculée d'après le poids du sulfure Cu^2S ainsi obtenu.

Pour déterminer le fer qui se trouve seul dans la liqueur acide, on expulse l'hydrogène sulfuré, on sépare le soufre par filtration, on peroxyde le fer par ébullition prolongée avec de l'acide azotique, on ajoute dans la liqueur de l'ammoniaque en excès, on recueille le précipité de sesquioxyde de fer et on le pèse après l'avoir lavé et calciné.

L'or, dans cette série d'opérations, n'est pas obtenu avec une très grande exactitude, et si l'on veut arriver à un dosage très exact du métal précieux, il convient de procéder de la manière suivante :

On prélève 1 gramme sur l'échantillon d'or natif et on le scorifie avec 20 grammes de plomb et 20 centigrammes de borax ajouté par portions successives; on coupelle le culot de plomb ainsi obtenu et on sépare l'or et l'argent dans le bouton de retour en procédant soit par inquartation de cadmium, soit par inquartation d'argent. On obtient ainsi le dosage de l'or avec une très grande exactitude, et il conviendra de procéder toujours de cette manière toutes les fois qu'on aura à sa disposition une quantité d'or natif suffisante pour qu'on puisse prélever les prises d'essai exigées par les deux séries d'opérations que nous venons de décrire.

Porpézite. — La porpézite est un alliage naturel d'or, d'argent et de palladium. Pour l'analyser on emploiera soit le procédé au bisulfate de potasse, soit le procédé du départ par l'acide azotique; nous avons décrit ces procédés antérieurement (p. 178) en parlant de la séparation de l'or, de l'argent et du palladium; nous ne croyons donc pas avoir à y revenir ici.

Le départ par l'acide azotique exige, pour pouvoir être appliqué, que le poids de l'argent dans l'alliage soit au moins égal à trois fois le poids de l'or. Il faudrait donc une opération préliminaire pour déterminer la quantité d'argent contenue dans l'alliage soumis à l'analyse; mais on s'en dispensera toujours en inquartant de suite la prise d'essai avec trois fois son poids d'argent.

La quantité d'argent contenue dans l'alliage inquarté sera donc toujours supérieure à trois fois le poids de l'or, et, par suite, le départ, au lieu de laisser un résidu d'or cohérent, donnera un dépôt d'or pulvérulent, ce qui introduit quelques difficultés dans le dosage du métal précieux.

Rhodite. — On désigne sous le nom de rhodite des alliages naturels d'or, d'argent et de rhodium.

On procédera à leur analyse en appliquant le procédé que nous avons décrit antérieurement pour la séparation de l'or, de l'argent et du rhodium (p. 179); nous renvoyons donc le lecteur à l'article que nous avons consacré à cette séparation.

Maldonite. — La maldonite est un alliage naturel d'or et de bismuth, dans lequel on n'a signalé jusqu'à présent que la présence de ces deux métaux. Pour l'analyser on n'aura donc qu'à appliquer l'un des procédés de séparation que nous avons décrits antérieurement (p. 152) à l'occasion des alliages de ces deux métaux.

L'argent, bien qu'on n'ait pas signalé sa présence, doit exister vraisemblablement dans les alliages naturels d'or et de bismuth; si on veut le rechercher et le doser en même temps que les deux autres métaux, on pourra employer la méthode suivante :

On prélève 1 gramme sur le minéral, on l'attaque par l'eau régale, et lorsque la dissolution est complète, on neutralise la liqueur par du carbonate de potasse; on ajoute un excès de cyanure de potassium et on laisse digérer pendant quelque temps à une douce chaleur. Le bismuth précipite seul à l'état de cyanure, tandis que l'or et l'argent restent dissous à l'état de cyanures doubles. On lave par décantations le précipité, d'abord avec de l'eau chargée de cyanure alcalin, ensuite avec de l'eau pure. On fait passer le cyanure bien lavé dans une petite capsule exactement tarée et on l'attaque par un petit excès d'acide sulfurique, en chauffant très doucement jusqu'à ce que le cyanure de bismuth soit décomposé; il convient d'opérer sous une cheminée tirant bien, afin d'éviter de respirer les vapeurs d'acide cyanhydrique. Lorsque la décomposition est complète, on porte lentement la capsule au rouge sombre et l'on maintient à cette température tant que l'on voit se dégager des vapeurs blanches d'acide sulfurique. Lorsque ces dernières ont cessé de se dégager, la capsule renferme tout le bismuth à l'état de sulfate neutre, que l'on pèse après refroidissement.

La dissolution des cyanures d'or et d'argent est alors portée à l'ébullition après addition d'eau régale et jusqu'à expulsion complète de l'acide cyanhydrique. On étend d'eau, on recueille et on pèse le chlorure d'argent avec les précautions ordinaires.

On précipite ensuite l'or à l'état métallique par l'acide oxalique, et l'on procède à son dosage comme il a été antérieurement indiqué.

Amalgames d'or. — Les amalgames naturels d'or renferment fréquemment de l'argent, et il convient dans leur analyse de rechercher et de doser à la fois l'or, l'argent et le mercure. On procédera d'ailleurs de la manière suivante : on prend 1 gramme de l'amalgame, on le met dans un creuset de porcelaine exactement taré et on chauffe avec une très grande lenteur jusqu'à distillation complète du mercure et fusion de l'or. On pèse après refroidissement et l'augmentation de poids du creuset donne le poids de l'or et de l'argent; par différence on obtient le poids du mercure contenu dans la prise d'essai.

On traite ensuite le petit culot d'or et d'argent par l'eau régale, on étend d'eau après dissolution complète, on recueille et on pèse le chlorure d'argent. Enfin on précipite l'or, à l'état métallique, de sa dissolution en employant l'acide oxalique.

Tellurures d'or. — On désigne sous le nom de tellurures d'or de nom-

breuses espèces minérales qui contiennent l'or à l'état de tellurure isolé ou combiné, ou peut-être seulement mélangé d'une manière intime avec d'autres tellurures métalliques, notamment les tellurures d'argent et de plomb. Nous citerons la *calavérite*, qui est un tellurure d'or presque pur, la *petzite*, qui est un tellurure auro-argentifère, la *sylvanite*, qui est un tellurure d'or et d'argent avec un peu d'antimoine et de plomb, la *müllérite*, qui est une variété antimonifère et plombifère de la sylvanite, et enfin la *nagyagite*, qui est un tellurure auro-plombifère et qui contient en outre de l'argent, du fer, du cuivre et du soufre.

Il serait inutile d'exposer successivement quelles sont les méthodes d'analyse applicables à chacune de ces espèces minérales, et il est préférable d'indiquer immédiatement comment on procédera à l'analyse d'un tellurure complexe. Nous supposerons que ce dernier renferme de l'or, de l'argent, du tellure, du soufre, de l'antimoine, du plomb, du fer et du cuivre.

L'analyse comprendra deux séries d'opérations, l'une pour déterminer le soufre et l'autre pour doser le tellure et les métaux.

Détermination du soufre. — On attaque 1 gramme du minéral par l'eau régale chlorhydrique et en chauffant vers 50 degrés environ; lorsque l'attaque paraît complète, on étend d'eau, on ajoute de la potasse en excès et on fait arriver un courant rapide de chlore pendant 15 à 20 minutes. On laisse ensuite au repos jusqu'à ce que la matière indissoute soit bien rassemblée, on la lave longtemps par décantations, et dans les liqueurs décantées on cherche l'acide sulfurique.

On acidifie la liqueur par de l'acide chlorhydrique, on chauffe doucement pour expulser le chlore, et on verse du chlorure de baryum. On recueille le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires et on le pèse après l'avoir lavé, séché et calciné. Le sulfate de baryte ainsi obtenu sera rarement pur et retiendra des proportions plus ou moins fortes de tellurate de baryte; il conviendra donc de le purifier en le reprenant par de l'acide azotique, chauffant à 100 degrés, puis étendant d'eau, filtrant, lavant, séchant, calcinant et pesant de nouveau.

Dosage du tellure et des métaux. — On attaque 1 gramme du minéral, et 2 grammes lorsque cela est possible, par de l'eau régale chlorhydrique; lorsque la dissolution est complète, on fait arriver un courant rapide d'hydrogène sulfuré, on sature progressivement par de l'ammoniaque, on ajoute un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque, puis on bouche la fiole, qu'on laisse en repos pendant 24 heures. L'or, le tellure et l'antimoine restent en dissolution à l'état de sulfosels, tandis que le plomb, l'argent, le fer et le cuivre précipitent à l'état de sulfure. On lave longtemps par décantations, avec de l'eau chargée de sulfhydrate, les sulfures insolubles, puis, comme on peut craindre que ces derniers ne retiennent encore une certaine quantité de sulfures d'or, de tellure et d'antimoine, on les redissout dans de l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique, et on recommence la précipitation par l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque. Dans la

liqueur sulfhydratée renfermant en dissolution l'or, le tellure et l'antimoine, on procède à la séparation de ces trois métaux, en opérant comme nous l'avons indiqué antérieurement (p. 146).

Quant au précipité des sulfures d'argent, de plomb, de cuivre et de fer, on le dissout en le traitant par de l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique. On filtre pour séparer le soufre indissous, on étend de beaucoup d'eau et on laisse le chlorure d'argent se rassembler. On le lave par décantations avec de l'eau faiblement azotique, puis, comme il peut retenir une certaine proportion de chlorure de plomb, on le dissout dans l'ammoniaque et on lave le résidu avec de l'eau ammoniacale d'abord, puis avec de l'eau pure.

Le résidu est alors dissous à chaud par l'acide chlorhydrique, et sa dissolution est versée dans la liqueur acide renfermant le plomb, le fer et le cuivre.

Pour doser l'argent, on opère, comme nous l'avons indiqué bien des fois, en neutralisant sa dissolution ammoniacale par l'acide azotique, recueillant et pesant le chlorure d'argent ainsi précipité.

Pour séparer le plomb, le fer et le cuivre dans leur dissolution chlorhydrique, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur et on étend d'eau. Les sulfures de plomb et de cuivre précipitent, tandis que le fer reste en dissolution.

Pour doser ce dernier, on expulse l'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le soufre, on porte à l'ébullition, après addition d'acide azotique, afin de transformer le fer en peroxyde, on précipite cet oxyde et on le pèse, après l'avoir lavé, séché et calciné.

Quant aux sulfures de plomb et de cuivre, on les transforme en sulfates en les traitant, dans une capsule de porcelaine, par de l'acide azotique étendu, et chauffant doucement jusqu'à décomposition complète. On ajoute ensuite peu à peu de l'acide sulfurique, on évapore très lentement à siccité et on chauffe au rouge sombre, jusqu'à disparition des vapeurs blanches d'acide sulfurique. On laisse refroidir, puis on lave avec de l'eau pure le résidu de manière à entraîner tout le sulfate de cuivre. On imprègne de nouveau le résidu d'un peu d'acide sulfurique, on évapore à sec, on chauffe au rouge sombre et on reprend par l'eau.

On a de cette manière une liqueur contenant tout le cuivre à l'état de sulfate et un peu de sulfate de plomb. On précipite ce dernier en traitant la liqueur par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque et chauffant à l'ébullition. Le précipité est lavé par décantations avec de l'eau ammoniacale, puis réuni au sulfate de plomb qui est resté indissous dans la capsule.

On imprègne le tout d'acide sulfurique, et on évapore à sec en terminant l'évaporation dans une capsule pesée d'avance ; on chauffe au rouge sombre jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches d'acide sulfurique, et on pèse après refroidissement : l'augmentation de poids de la capsule donne le poids du sulfate neutre de plomb.

Enfin dans la liqueur renfermant le cuivre en dissolution, on précipite ce métal à l'état de sulfure par l'hyposulfite de soude et on pèse ce sulfure avec les précautions que nous avons précédemment indiquées (p. 160).

Telle est la marche qu'il convient de suivre pour analyser un tellurure

complexe. Elle peut être simplifiée si l'on a pas à rechercher des métaux tels que le fer et le cuivre : on opère alors, dans ce cas, comme nous l'avons indiqué pour la séparation du tellure, de l'or, de l'argent, du plomb et de l'antimoine en dissolution dans une liqueur régale (p. 182).

Si le plomb et l'antimoine font défaut comme dans la calavérite et dans la petzite, le dosage est encore plus simple : après dissolution du minéral dans l'eau régale, on étend d'eau, on recueille et on pèse le chlorure d'argent, puis on sépare l'or et le tellure par l'un des procédés que nous avons indiqués antérieurement.

b. MINERAIS.

On n'effectue jamais l'analyse complète d'un minerai d'or : on se borne à constater, dans un examen minéralogique rapide, la nature des gangues terreuses, quartzeuses ou métalliques, et à déterminer, par un essai par voie sèche ou par voie mixte, la teneur en métaux précieux. Nous avons décrit antérieurement, avec beaucoup de détails, les méthodes générales qui permettent de déterminer par voie sèche ou par voie mixte la teneur exacte en or et argent d'un minerai quelconque, et les applications de ces méthodes générales aux diverses espèces de minerais seront données en détail dans la deuxième partie de la Docimasie; il n'y a donc pas lieu d'insister ici sur le même sujet.

Nous indiquerons seulement comment, étant donnée une substance où l'on soupçonne la présence de l'or, on peut arriver à déceler rapidement des traces de ce métal précieux.

La substance à examiner est finement pulvérisée et, si elle est susceptible d'être grillée, on la grille à mort. On la traite ensuite par une solution alcoolique d'iode, en l'agitant vivement et à plusieurs reprises, puis on l'abandonne au repos. Lorsque la solution est redevenue claire, on l'absorbe avec du papier de Suède, qu'on brûle après l'avoir desséché. Si les cendres sont rouge pourpre et que la couleur disparaisse sous l'influence du brome, on peut être assuré que la substance essayée renferme de l'or (Skey).

On peut encore traiter la substance par l'eau de chlore, puis filtrer, réduire par évaporation le volume de la liqueur et ajouter un mélange de bichlorure et de protochlorure d'étain; s'il y a de l'or dans la substance, on voit apparaître au bout de quelques instants la coloration caractéristique du pourpre de Cassius.

E. Sonstadt a employé et recommande le procédé suivant pour déceler dans l'eau de mer les traces d'or qu'elle contient.

On prend 200 centimètres cubes d'eau de mer et on les verse dans un plat en porcelaine émaillée; on ajoute 2 à 3 décigrammes de sulfate ferreux et 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique, puis on chauffe très doucement en évitant de porter la liqueur à l'ébullition. Dans ces conditions on voit se déposer sur le fond du plat, sous forme de mince pellicule, un précipité d'oxyde ferrique, qui augmente peu à peu d'étendue. Lorsqu'il a cessé de s'étendre, on verse la liqueur, on lave avec de l'eau pure le précipité d'oxyde ferrique, puis on le traite par 50 centimètres cubes environ d'eau de chlore. On laisse en repos

pendant deux heures, puis on évapore doucement la liqueur jusqu'à un très petit volume, en ajoutant vers la fin de l'évaporation 1 goutte d'acide chlorhydrique. La liqueur, qui doit être incolore, est alors versée dans un petit verre à essai contenant quelques gouttes de chlorure stanneux; au bout de quelques minutes on voit apparaître la couleur pourpre caractéristique que donnent les sels d'or avec le chlorure d'étain.

§ 2. MÉTHODES D'ESSAIS DANS LES CENTRES DE PRODUCTION

A. *CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.*

Nous ne croyons pas devoir nous étendre ici sur la question délicate de la prise d'un échantillon moyen, soit dans un filon aurifère, soit dans un *placer*, sujet sur lequel nous reviendrons dans la partie qui a trait à la description des gisements aurifères. Néanmoins, en raison de la quantité presque infinitésimale de matière précieuse ordinairement disséminée dans la gangue, on ne saurait, dans une exploration de découverte ou dans une *prospection*, — pour employer le terme américain, — se mettre trop en garde, d'une part, contre les irrégularités de richesse que présentent toujours les gisements aurifères et, de l'autre, contre les fraudes que des propriétaires peu scrupuleux commettent pour tromper les ingénieurs dans l'évaluation de la richesse réelle des gisements. Cette pratique est si générale qu'on emploie couramment en Amérique l'expression de *saler* (*to salt*) *une mine* ou de *saler un échantillon*, pour désigner l'ensemble des artifices qui peuvent amener l'ingénieur, s'il n'a pas la connaissance des fraudes employées, à porter de bonne foi, sur de simples essais de laboratoire, un jugement favorable, bientôt démenti par l'exploitation des gisements.

Quelques conseils à ce sujet ne semblent donc pas déplacés, et nous engageons fortement les ingénieurs appelés à échantillonner une mine aurifère, à multiplier les prises d'essai, qui doivent être faites par *eux-mêmes* sur les affleurements ou dans les chantiers, sans le secours d'aucun aide; car, sans cette précaution, rien n'est plus aisé que d'ajouter quelques *spécimens* de minerai très riche, trouvés dans la mine elle-même, et choisis de telle sorte que la différence de gangue ne puisse frapper les yeux.

Les sacs dans lesquels on réunit les échantillons doivent être fermés et cachetés dans la mine même, au moment de leur remplissage, et cette précaution n'a même pas toujours suffi, car une dissolution de nitrate d'argent ou de chlorure d'or a parfois été introduite au moyen d'une seringue à injections hypodermiques, sans laisser de trace dans la toile des sacs. Le lavage soigné des échantillons avant leur broyage déjoue cette fraude et doit, par suite, être toujours pratiqué.

On a même été jusqu'à tirer des coups de fusil avec de la poudre d'or dans un gravier aurifère ou sur des fronts de taille; dans le premier cas, la fraude est impossible à déjouer directement et l'on ne peut en éviter les suites qu'en

ayant soin de prendre ses prises d'essais en dehors des points intentionnellement indiqués. Dans le second cas, le remède est plus facile et il suffit de brosser énergiquement les échantillons pour les dépouiller de l'or frauduleusement ajouté à leur surface.

L'examen, à la loupe ou au microscope, des graviers aurifères doit aussi être recommandé; l'addition frauduleuse de limaille d'or a pu être constatée par ce procédé.

Mille autres subterfuges, sans compter ceux qui peuvent être employés au laboratoire même, rendent très difficile la tâche que l'on assume en se chargeant d'échantillonner un gisement aurifère, et l'on peut constater que, si la recherche et le dosage de l'or atteignent un grand degré d'exactitude par les procédés scientifiques du laboratoire, sur lesquels nous nous sommes déjà étendus et que tous les essayeurs savent mettre en pratique, une grande incertitude règne toujours sur la représentation d'un gisement par de simples échantillons, quelque multipliés qu'ils soient et quelles que soient les précautions dont on s'entoure.

Dans une usine en activité, ou dans un centre de traitement de minerais aurifères, il en est tout autrement. Si dans la plupart des *moulins à or* qui traitent les quartz aurifères, les exploitants n'ont pas adopté, à l'origine, la pratique d'essais méthodiques des minerais qui entrent à l'usine aussi bien que des rejets ou *tailings* et s'il est souvent arrivé que des *tailings* ont été, par hasard et après plusieurs années d'exploitation, reconnus suffisamment riches pour devenir la base d'un nouveau traitement rémunérateur, on reconnaît actuellement la nécessité d'adjoindre un laboratoire à tout moulin à or. Cette nécessité s'impose dans tous les centres qui reçoivent des minerais aurifères et argentifères; elle a même déterminé, en Amérique, la création d'établissements spéciaux, connus sous le nom de *sampling works*, dans lesquels l'échantillonnage méthodique des minerais est fait sur des quantités considérables, et avec assez d'exactitude pour en déterminer la valeur marchande, souvent fort élevée. Des établissements de ce genre fonctionnent à Denver, à Omaha, à Virginia-City, à Pueblo, etc..., et les résultats qu'ils fournissent sont, d'ordinaire, acceptés sans conteste par les acheteurs comme par les vendeurs.

Nous allons passer en revue les méthodes employées, suivant la nature des minerais, dans les divers centres de production.

B. *QUARTZ AURIFÈRES.*

I. MÉTHODES GÉNÉRALES.

a. PRISE D'ÉCHANTILLON.

Le traitement des quartz aurifères, qui occupe une place importante dans l'industrie de l'or, fournit, ainsi que nous le verrons dans la troisième partie

de cet ouvrage, trois sortes de produits à analyser dans les moulins qui traitent ce minerai :

Le quartz aurifère lui-même;
Les pyrites aurifères, ou *sulfurets*, provenant de la concentration des quartz broyés et amalgamés.
Les rejets, ou *tailings*.

L'essai pour or doit être fait sur chacune de ces catégories.

La prise d'échantillon, en ce qui concerne le quartz, est singulièrement favorisée par la marche des opérations. Ainsi que nous le verrons, un concassage précède le broyage et l'amalgamation des minerais, et c'est à la sortie du *concasseur à mâchoire* ou *crusher* que l'on peut facilement prélever, à intervalles réguliers, de petites portions de minerai concassé, en fragments de grosseur variable, depuis la poussière jusqu'à la grosseur de 4 à 5 centimètres de côté.

D'après notre expérience personnelle, il suffit de prendre, toutes les demi-heures, une pelletée de fragments à la sortie du *crusher* ou du *self-feeder* (appareil fournisseur automatique, alimentant les batteries de pilons). L'ensemble de ces prises est mis dans une caisse spéciale pour chacune des batteries de cinq pilons qui constituent d'ordinaire un des éléments d'une usine. Une distinction est faite entre les prises de jour et celles de nuit, et chacune des caisses reçoit environ 30 kilogrammes de quartz correspondant à la quantité de 2 à 5 tonnes qui est travaillée, par poste de douze heures, dans chaque batterie de cinq pilons.

Chaque caisse est vidée séparément sur une toile caoutchoutée d'un mètre carré environ, et l'*aide* du laboratoire procède au cassage au marteau, sur un *tas* en fonte, de tous les morceaux excédant la grosseur d'une noix. L'ensemble est ensuite bien mélangé et on lui donne, sur la toile, une forme régulière. On prend ordinairement le quart de la masse, que l'on soumet de nouveau à un concassage dans un gros mortier de fonte. Un nouveau mélange sur la toile et un nouveau prélèvement d'un quart de la masse sont ensuite effectués. Cette dernière partie est seule soumise à un broyage complet.

Nous croyons devoir signaler le procédé employé, car, bien qu'il soit d'un usage général aux États-Unis, il n'est pas, à notre connaissance, répandu en France, et cependant il abrége beaucoup la fastidieuse opération du broyage au mortier avec tamisages successifs : une plaque en fonte dressée, analogue au *marbre* des ateliers d'ajustage, d'un mètre carré environ de surface et un broyeur de forme spéciale appelé *grinder*, muni d'un manche en bois; tels sont les outils simples dont on fait usage.

Le *grinder* est en fonte; sa forme est absolument celle d'un de ces tampons en papier buvard usités dans tous les bureaux, c'est-à-dire un bloc prismatique à surface inférieure convexe; son poids varie de 5 à 10 kilos. Le manche, un peu courbé, s'adapte dans un anneau venu de fonte à la partie supérieure. L'échantillon étalé sur la plaque, on promène alternativement le grinder sur toute la surface et, en quelques minutes, la masse totale est suffisamment porphyrisée, ce que l'on reconnaît au toucher.

On donne une forme régulière à la masse à l'aide d'un racloir, puis on la subdivise en quatre parties égales dont trois sont rejetées. Une nouvelle porphyrisation, suivie d'une nouvelle subdivision, ramène le poids de l'échantillon définitif à quelques centaines de grammes.

Les détails qui précèdent font voir que, dans un moulin de 20 pilons, qui est un type assez commun comme importance, il n'y a pas moins de huit échantillons par jour à essayer pour le quartz seulement, et l'on nous saura peut-être gré d'avoir indiqué quelles sont les dispositions pratiques qui permettent de procéder avec un seul aide aux diverses manipulations. Ajoutons que l'on a adopté aux États-Unis, pour recevoir les échantillons, au lieu de flacons toujours encombrants et d'ailleurs fragiles, de simples assiettes de petite dimension, en tôle émaillée. On peut empiler ces assiettes sans crainte que la poudre qu'elles renferment s'attache à leurs parois et on peut, en outre, y puiser, à l'aide d'un couteau à lame mince et ronde, du minerai en n'importe quel point et sur toute son épaisseur, l'ensemble de ces prises partielles au couteau devant constituer le poids choisi pour l'opération de l'essai.

On ne saurait, nous le répétons, être trop minutieux dans les détails de cette prise d'échantillon, car les erreurs que l'on peut commettre, avec une matière aussi précieuse et aussi irrégulièrement disséminée, sont de beaucoup plus importantes que celles auxquelles conduisent les procédés d'essai proprement dits et dont nous avons énuméré les causes et déterminé les amplitudes dans la partie théorique de notre étude.

Pour les pyrites aurifères, produits de la concentration des minerais quartzeux, la prise d'échantillon est plus simple, puisqu'elle porte sur des matières finement broyées, et la méthode de subdivision après mélange, que nous venons d'exposer, s'applique sans difficultés. Dans le type de moulin à or de 20 pilons, dont nous avons parlé, il y a d'habitude huit appareils de concentration ; c'est donc seize essais par jour que l'on a à effectuer si l'on veut distinguer le travail de jour et le travail de nuit et contrôler la marche de chaque appareil.

Ajoutons que ces sulfures sont toujours mouillés et qu'il est nécessaire de les dessécher avant de procéder à la pesée de l'essai.

Enfin, les rejets ou *tailings* doivent être recueillis dans un seau et à intervalles successifs, à la sortie des appareils de concentration. On les laisse se déposer, on décante, on procède également par subdivision, et on dessèche enfin les quelques centaines de grammes formant, pour chaque appareil, la prise d'échantillon définitive ; c'est donc aussi seize échantillons de ce genre qu'on aura à essayer par jour, dans un moulin du type de 20 pilons.

Ajoutons que l'importance des essais de tailings est encore plus capitale que celle des essais du quartz lui-même, car c'est uniquement par le résultat de ces essais que l'on peut voir si la marche d'un moulin à or est satisfaisante.

b. ESSAI POUR OR DES QUARTZ ET DES TAILINGS.

L'essai pour or des quartz aurifères et des tailings est très simple et très rapide lorsque l'on opère par *voie sèche,* ainsi que cela a lieu dans tous les

moulins à or, et il consiste généralement en une *fonte plombeuse* suivie de *coupellation.*

Fonte plombeuse. — Nous ne reviendrons pas sur les avantages et les inconvénients que présente cette méthode comparée à la méthode par *scorification,* ce sujet ayant été développé dans la partie théorique concernant ces diverses méthodes. Nous nous bornerons à rappeler sommairement les différentes phases de l'opération.

Le poids sur lequel on opère est généralement de 30 grammes[1], que l'on mélange avec 60 grammes de litharge, 30 grammes de carbonate de soude sec, 30 grammes de borax et 1 gramme de charbon de bois pulvérisé.

Ce mélange est placé dans un creuset de terre de dimensions suffisantes pour qu'il ne soit rempli qu'aux deux tiers[2]. Quatre essais sont ordinairement conduits à la fois et les quatre creusets, numérotés à la sanguine, sont placés dans le four de fusion alimenté, soit au coke, soit au charbon de bois[3].

Le feu est conduit de façon à éviter le boursouflement et les projections de matières; dans ce but, il est bon de maintenir le sommet du creuset à une haute température en le recouvrant, au besoin, d'un gros morceau de charbon de bois.

Quand la fusion est devenue tranquille, on n'a plus qu'à ajouter, en deux ou trois fois, une quantité de 30 grammes de litharge mélangée à un demi-gramme de charbon pulvérisé. Cette addition, ainsi que nous l'avons déjà expliqué (p. 114), a pour but de faire traverser la scorie fluide par des gouttelettes de plomb très subdivisées qui, par leur passage, achèvent d'entraîner dans le culot de plomb les dernières traces de métal précieux.

L'opération de la fusion et de la réduction est ordinairement terminée en une demi-heure; lorsque le bouillonnement produit par l'addition de litharge et de charbon a cessé et que le contenu des creusets est devenu très fluide, on les vide successivement dans un moule en fonte présentant quatre cavités coniques de capacité suffisante.

La seule précaution à prendre est de bien s'assurer de la fluidité de la scorie, avant de la verser dans le moule, pour avoir la certitude que la totalité du plomb se rassemblera en culot au fond du moule. Quand, au bout d'un certain temps,

1. Dans les pays où la vente des métaux précieux a pour base la valeur de *l'once*, comme, par exemple, aux États-Unis, on a été amené, pour simplifier les calculs, à créer un poids spécial destiné aux essais, que l'on nomme l'*assay-tone.*

Cette unité de poids correspond exactement à 29gr,166, et se subdivise en demi, en quart et en dixième d'*assay-tone.*

En opérant sur un *assay-tone* de matière, chaque milligramme de bouton de métal précieux représente une teneur de *une once* à la tonne de minerai de 2000 *livres avoir-du-poids.*

La subdivision décimale de l'once étant admise dans ces pays, un dixième de milligramme de métal précieux dans le bouton, correspond à une teneur d'*un dixième d'once* à la tonne dans le minerai, si l'on a opéré sur un poids d'un *assay-tone.*

2. En France les creusets sont numérotés d'après leurs dimensions et le n° 6 du commerce convient pour le poids indiqué.

3. Dans les pays tropicaux et loin de tout centre d'approvisionnement de combustibles carbonisés, nous avons employé avec succès, dans le four de fusion et dans le four de coupelle, des branchages simplement coupés en morceaux, des essences de bois durs que l'on rencontre dans les forêts.

on juge que le culot de plomb est solidifié, on renverse le moule, on sépare, avec un marteau, le plomb de la scorie, on bat ce dernier sur une enclume pour le nettoyer et lui donner une forme prismatique qui le rend plus facile à manier avec les pinces. Un numéro, correspondant au numéro du creuset, est gravé au couteau sur chaque culot, de façon à éviter toute confusion dans l'opération ultérieure de la coupellation.

Coupellation. — Le poids du culot de plomb doit être, pratiquement, de 25 à 30 grammes, et la quantité de charbon à employer, pour obtenir ce résultat, peut s'écarter de la proportion ci-dessus indiquée, suivant la quantité plus ou moins grande de sulfures existant dans le quartz, sulfures qui, par réaction, réduisent une certaine quantité de litharge.

La coupellation du culot de plomb a été précédemment décrite; nous n'entrerons pas de nouveau dans le détail des précautions à prendre, nous bornant à rappeler que le poids de la coupelle doit être un peu supérieur au poids du culot et à faire observer que, dans l'essai des quartz, en raison de la très faible quantité d'or qu'ils renferment et de la petite proportion d'argent qui l'accompagne, on n'a guère à tenir compte des pertes par volatilisation ou par rochage. Lorsque l'*éclair* s'est produit, l'opération est terminée et l'on n'a plus qu'à peser le bouton obtenu et à l'analyser.

Lorsque le bouton résultant de la coupellation n'est pas notablement argentifère, ainsi que cela a lieu pour la plupart des quartz, qui ne contiennent d'ordinaire qu'une proportion d'argent inférieure *au tiers* du poids total des deux métaux précieux, ce bouton ne renferme pas une proportion d'argent assez forte pour qu'on puisse procéder directement à la séparation des deux métaux par l'acide azotique. Il faut alors ajouter une quantité d'argent vierge, ou chimiquement pur, suffisante pour avoir trois fois autant d'argent que d'or.

Cette *inquartation* s'opère, au chalumeau, en fondant ensemble le bouton aurifère et l'argent vierge ajouté que l'on place dans une petite cavité pratiquée dans un morceau de charbon de bois bien compact. Le bouton final est aplati au marteau sur un *tas* en acier et attaqué par un centimètre cube d'acide azotique parfaitement pur, légèrement étendu d'eau.

Cette opération s'effectue dans de petits tubes en verre, fermés à un bout, que l'on chauffe à la lampe à alcool jusqu'à ce que l'argent soit entièrement dissous. L'or reste à l'état d'éponge ou en particules noirâtres se rassemblant plus ou moins facilement au fond du tube.

Le tube est ensuite rempli d'eau distillée que l'on décante avec précaution; on recommence deux ou trois fois ce lavage, en donnant chaque fois à l'or le temps de se rassembler, et finalement on fait passer l'or dans un petit creuset de biscuit. Pour opérer le transvasement sans pertes, le tube et le creuset sont tous deux remplis d'eau, le tube est renversé brusquement sur le creuset et maintenu dans la position verticale jusqu'à ce que la descente des particules d'or soit terminée. Par quelques petits chocs on rassemble la poudre d'or en un point du fond du creuset encore rempli d'eau et on décante avec soin.

Le creuset est alors séché lentement pour éviter les projections; on le porte

ensuite au rouge dans le moufle. L'or prend ainsi sa couleur ordinaire et peut être facilement déversé sur le plateau de la balance de précision.

Il est rare, dans les essais de quartz aurifères effectués sur la prise ci-dessus indiquée, d'avoir à peser plus d'un milligramme d'or et, dans les essais de tailings, le résidu aurifère ne doit pas excéder un dixième de milligramme; on conçoit, dès lors, qu'une balance de précision extrêmement soignée et à *cavalier* de platine, soit l'accessoire obligé de tout laboratoire d'usine.

c. ESSAI POUR OR DES CONCENTRÉS (SULFURETS).

Les produits sulfurés, résultant de la concentration des quartz aurifères broyés et amalgamés, sont surtout constitués par des pyrites de fer renfermant une proportion de quartz broyé qui atteint rarement 10 % du poids de la masse; certaines espèces minérales accessoires s'y rencontrent quelquefois, mais en faible proportion, et le plomb, le cuivre, le zinc, l'arsenic et l'antimoine diversement associés, c'est-à-dire les divers éléments dont ces espèces minérales sont constituées, n'apportent pas, en général, dans les essais des *concentrés des moulins à or*, les mêmes complications que dans les essais de minerais aurifères complexes. Nous en dirons donc quelques mots seulement, ayant déjà exposé, dans le premier paragraphe de la Docimasie, les principes sur lesquels repose l'analyse ou l'essai des matières renfermant, en même temps que les métaux précieux, les métaux ou les métalloïdes ci-dessus indiqués.

Les *concentrés* aurifères, étant produits dans les moulins à or par une véritable *préparation mécanique*, sont toujours fortement humides et l'on doit, par suite, procéder d'abord au séchage de la prise d'échantillon; on opère cette dessiccation dans des capsules en porcelaine, soit au bain de sable, soit sur la plaque qui recouvre le fourneau de fusion dans les laboratoires incomplètement outillés.

Le poids sur lequel on opère est en général de 10 grammes ou même, en Amérique, d'un quart d'*assay-tone* seulement. La *méthode par fonte au nitre sans grillage préalable* est généralement employée comme étant la plus expéditive; elle fournit d'ailleurs des résultats tout aussi exacts que la méthode avec grillage préalable que nous avons exposée plus haut.

Nous n'entrerons pas de nouveau dans la discussion du poids de nitre à ajouter, suivant la composition du minerai complexe, pour obtenir l'oxydation et le départ des matières nuisibles, nous bornant à dire que, pour l'essai spécial qui nous occupe, le poids du nitre doit être égal au poids de la matière soumise à l'essai.

On pèse donc 10 grammes de concentrés; on mélange d'abord cette prise d'essai avec 10 grammes de nitre grossièrement pulvérisé, puis on ajoute 20 grammes de litharge, 10 grammes de carbonate de soude sec et 10 grammes de borax. Si l'on a à sa disposition du grès, du sable quartzeux ou du quartz absolument privés d'or, il est bon d'additionner le mélange ci-dessus de 10 grammes de l'une de ces matières bien pulvérisée, afin d'éviter que la scorie ne soit pâteuse.

Il n'est pas nécesssaire d'ajouter de charbon au mélange, la réaction des sulfures sur la litharge donnant naissance, malgré la proportion de nitre indiquée, à une quantité de plomb suffisante pour entraîner le métal précieux. D'ailleurs on termine, comme précédemment, l'opération de la fusion par une addition de litharge et de charbon. La proportion relative de ces deux matières est promptement fixée par l'expérience dans chaque moulin, suivant la nature des concentrés qu'il produit. On n'a pas, d'ordinaire, à dépasser le poids de 30 grammes de litharge et d'un demi-gramme de charbon de bois pour obtenir, en définitive, le culot normal de 25 à 30 grammes de plomb, et souvent il n'y a lieu d'ajouter, en plusieurs fois, que la moitié de ce mélange.

Il est à noter qu'il convient d'employer le même numéro de creusets qui sert à l'essai des quartz aurifères, malgré le poids réduit sur lequel on opère, à cause du fort boursouflement que le nitre produit, et à cause de la nature pâteuse des scories.

Dans les conditions indiquées, la fonte et la coupellation se conduisent de la même façon que pour les quartz eux-mêmes. L'inquartation du bouton exige d'ordinaire une addition proportionnelle d'argent vierge plus faible, car l'argent est presque toujours en plus grande proportion dans les *concentrés aurifères* que dans les quartz aurifères proprement dits.

d. OUTILLAGE DU LABORATOIRE DES MOULINS A OR.

L'outillage d'un laboratoire permanent comprend, ainsi que nous l'avons vu, un petit nombre d'appareils et d'ustensiles : mortier, plaque de porphyrisation, four de fusion, four de coupelle, capsules, tubes en verre, coupelles, trébuchet pour la pesée des prises, enfin balance de précision pour la pesée des boutons.

Le four de fusion est ordinairement bâti en briques dans le massif de maçonnerie dans lequel se trouve le four de dimensions plus grandes où l'on fond l'amalgame d'or distillé, pour sa transformation en lingots. Ces deux fours sont construits sur le type déjà décrit (p. 112). Celui qui doit servir aux essais a, d'ordinaire, 30 centimètres de côté; ces dimensions sont suffisantes pour loger à la fois quatre creusets.

On construit en France, chez tous les fabricants de produits réfractaires, des fours de fusion circulaires en terre, cerclés en fer et en plusieurs pièces, qui répondent parfaitement à l'usage auquel ils sont destinés. Pour l'une de nos explorations dans l'Amérique du Sud, nous avons même fait confectionner un fourneau portatif en terre, pouvant alternativement servir de four de fusion et de four de coupelle, par l'addition d'un anneau mobile servant à élever le four de coupelle et par la suppression du moufle.

Le four de coupelle se fabrique également en terre réfractaire cerclée, et l'on trouve en France, chez tous les fabricants de prodnits céramiques, des modèles de dimensions variées. — Aux États-Unis les fourneaux en tôle garnis intérieurement de matière réfractaire sont d'un usage plus général, et l'on peut

s'y procurer un fourneau léger et de facile transport, se prêtant à la fois à la fusion et à la coupellation. Ce fourneau est formé d'une enveloppe en tôle démontable que l'on garnit à l'intérieur de pièces mobiles, en terre réfractaire, d'une épaisseur de 2 à 3 centimètres. Le four est carré et le combustible y est introduit par la partie supérieure, recouverte d'une plaque de tôle pendant la marche ; le tirage y est latéral, ce qui permet de placer les creusets au-dessus du moufle.

On a parfois à faire des essais d'or dans une localité très éloignée des centres civilisés et où les transports entraînent de très grandes difficultés; pour ce cas spécial, on peut signaler l'appareil à hydrocarbure, dont l'usage se généralise en Amérique.

Cet appareil est basé sur la combustion des vapeurs d'hydrocarbures très volatils que l'on trouve dans le commerce et sur leur entraînement par un courant d'air forcé. Le réservoir d'hydrocarbure est muni d'une pompe foulante à air. La combustion se fait au sortir d'une espèce de tuyau et le jet de flamme pénètre dans l'intérieur, soit du fourneau à creusets, soit du fourneau à coupelle.

Dans un moulin à or où doivent être exécutés, ainsi que nous l'avons vu, de nombreux essais journaliers, non seulement il est toujours économique de faire soi-même les coupelles, mais il est même quelquefois nécessaire de procéder à cette opération en raison de l'éloignement des centres d'approvisionnement. Une provision de *cendres d'os* doit donc toujours être faite et, à défaut de cette matière, on peut incinérer ou calciner soi-même des os d'animaux, de préférence des os de mouton. Il faut ensuite broyer ces os calcinés et les laver avec une dissolution d'acide chlorhydrique faible, pour détruire le carbonate de chaux, puis à l'eau pure. La poudre séchée est légèrement humectée au moment où l'on veut confectionner les coupelles.

Une série d'anneaux circulaires en laiton, présentant le diamètre intérieur et la hauteur des différents numéros de coupelles, forment les moules que l'on remplit de poudre humectée. Ils doivent présenter une légère *dépouille* pour faciliter la sortie de la coupelle. Des tampons en bois, terminés par une partie inférieure hémisphérique correspondant au *creux* de la coupelle, servent à opérer la compression et à former la cavité. Dans ce but, on les applique sur l'anneau métallique rempli de pâte à coupelle et on les frappe d'un coup de marteau.

La coupelle, retirée du moule, doit être séchée lentement à l'air avant de s'en servir.

II. MÉTHODES SPÉCIALES.

Parallèlement aux méthodes générales que nous avons indiquées, nous croyons devoir décrire quelques méthodes spéciales usitées dans diverses localités.

a. Méthode de Plattner par le chlore.

Le traitement métallurgique des pyrites aurifères s'effectue quelquefois par une méthode due à Plattner et qui sera décrite ultérieurement. Les principes, sur lesquels cette méthode repose, peuvent être appliqués à une simple analyse qui s'effectue de la manière suivante :

On prend, suivant leur richesse présumée, de 50 à 500 grammes de pyrites aurifères ; on les grille soigneusement sur une plaque de tôle recouverte d'argile. Le minerai grillé est mis dans une capsule de porcelaine et additionné d'eau pour le bien mouiller. On l'attaque ensuite par un courant de chlore en l'introduisant dans une éprouvette cylindrique verticale ayant 200 à 250 millimètres de hauteur sur 20 à 30 millimètres de diamètre et munie d'une tubulure à sa partie inférieure.

On fixe, dans cette tubulure, le tube abducteur d'un appareil à chlore, muni d'un flacon laveur rempli d'eau. Dans l'éprouvette, on verse jusqu'au-dessus du niveau de la tubulure du sable quartzeux grossier, puis du sable quartzeux fin, pour former un filtre ; sur ce filtre on verse le minerai humecté.

L'éprouvette est fermée par un bouchon portant un tube deux fois recourbé conduisant les gaz dans un flacon où le chlore en excès est absorbé par des copeaux de bois imbibés d'alcool.

Lorsque le chlore paraît au-dessus de l'éprouvette et qu'il a agi pendant environ une heure en se dégageant en courant continu, on retire le tube abducteur et on le remplace par un tube recourbé vers le bas. On verse de l'eau bouillante à la surface de l'essai, en quantité suffisante pour déplacer tous les sels solubles qui se sont formés dans le minerai. Cette eau recueillie par le tube inférieur contient, à l'état de chlorure, l'or du minerai. On le dose par le sulfate de protoxyde de fer comme il a été indiqué précédemment (p. 128).

Généralement 10 grammes de bioxyde de manganèse, 40 grammes d'acide chlorhydrique, 10 grammes d'acide sulfurique sont suffisants pour produire le chlore nécessaire à un essai.

Le grillage préalable est indispensable si l'or n'est pas entièrement à l'état natif et s'il y a des composés de fer au minimum dans le minerai.

Le chlore doit être bien exempt d'acide chlorhydrique. Ce dernier attaquerait en effet les sulfures dans un minerai mal grillé, et pourrait donner de l'acide sulfhydrique et du protochlorure de fer qui précipiteraient l'or déjà attaqué et le soustrairaient ainsi à la dissolution.

D'aprés Calvera, on peut produire le chlore dans l'essai lui-même en le mélangeant à du bioxyde de manganèse et ajoutant de l'acide chlorhydrique.

D'après Balling, cette méthode ne réussit pas bien avec les minerais qui contiennent de l'argent, parce que le chlorure d'argent formé empâte l'or. Il faut alors employer, pour lessiver, une solution de chlorure de sodium. Balling a trouvé, par cette méthode, en essayant les minerais tellurés de Nagyag, 85 pour 100 de la teneur réelle du minerai en argent aurifère et 92 pour 100 de l'or réel seulement, malgré l'emploi successif du chlore et du sel marin.

b. MÉTHODE DE PLATTNER PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Lorsque les pyrites aurifères sont riches, Plattner emploie la méthode suivante : on grille de 5 à 15 grammes de minerai, puis on attaque par l'acide chlorhydrique et on évapore à sec; l'or reste inattaqué. On peut alors dissoudre dans l'eau les chlorures solubles sans entraîner une portion sensible de l'argent. On filtre la solution, on jette le résidu inattaqué sur le filtre, que l'on incinère. Les cendres sont fondues avec 20 ou 30 grammes de plomb pauvre, et le culot obtenu est coupellé comme il a été dit précédemment.

c. MÉTHODE DE SCHWARTZ.

Schwartz conseille l'emploi de la méthode suivante, qui facilite l'essai sur une forte quantité de matière.

On fait fondre 100 grammes de pyrite avec 46^{gr},6 de fine limaille de fer, sous une couverte de sel. Le protosulfure de fer ainsi formé est pilé et attaqué par l'acide sulfurique étendu ; l'or reste insoluble.

On filtre la liqueur, on grille le résidu réuni aux cendres du filtre, on mélange avec du borax et on fond avec 2 grammes de plomb granulé. Après coupellation du culot ainsi obtenu, on traite comme d'habitude le bouton de retour.

d. MÉTHODE DE STAPFF.

Dans cette méthode, la pyrite est fondue avec du soufre et un sulfate alcalin. L'aurosulfite alcalin ainsi formé est dissous par l'eau. La solution filtrée est acidifiée avec de l'acide sulfurique qui détruit la combinaison alcaline et précipite l'or, que l'on recueille sur un filtre.

On dose l'or, soit en fondant les cendres du filtre avec du plomb que l'on passe à la coupelle, soit en le dissolvant par l'eau régale sur le filtre et en le précipitant de nouveau par le protosulfate de fer.

C. *ALLUVIONS AURIFÈRES.*

L'essai des alluvions aurifères ne s'effectue jamais au laboratoire, à cause de l'impossibilité que présente le fractionnement des échantillons pris sur place et leur réduction à un volume permettant d'effectuer pratiquement leur transport.

Ces essais doivent donc être effectués aux lieux d'extraction même, et, à ce titre, leur description se placerait plus naturellement dans la IIIe Partie de notre travail; mais, pour ne pas séparer les essais des divers types de minerais

d'or, nous décrirons ici même les *essais pratiques* des alluvions aurifères, nous réservant de détailler, dans la II[e] et dans la III[e] Partie de ce travail, tout ce qui est relatif à la définition, au classement, au mode de formation et à l'exploitation des alluvions aurifères.

Au point de vue spécial qui nous occupe, ces alluvions se divisent en deux classes principales :

1. Celles exploitées à ciel ouvert sous le nom de *Placers*, c'est-à-dire les *alluvions modernes* occupant le fond plat des vallées ainsi que le thalweg des cours d'eau, et les *alluvions anciennes* étagées sur le *flanc* de ces mêmes vallées, les unes et les autres n'étant recouvertes par aucune formation superficielle, et les *alluvions anciennes* recouvertes dans le fond des vallées actuelles par des *alluvions modernes*.

2. Celles exploitées souterrainement sous le nom de *gravel mines* ou mines de gravier et comprenant les *alluvions anciennes* occupant le lit d'anciennes vallées et recouvertes par des formations rocheuses d'origine volcanique (coulées laviques).

a. ÉCHANTILLONNAGE ET ESSAI SOMMAIRE DES PLACERS.

Généralités. — Les travaux de reconnaissance ou *prospections* qu'un ingénieur est appelé à entreprendre pour estimer la richesse d'un *Placer* ont pour but de prévoir les conditions d'avenir du gisement ; l'ingénieur ne doit pas seulement acquérir l'habileté manuelle dans le maniement de l'instrument de travail qu'il emploie d'ordinaire, *la batée*, mais encore et surtout il doit utiliser et traduire en données d'exploitation les indications que cet instrument primitif lui fournit.

Si les *prospecteurs* arrivent, par une longue pratique, non seulement à séparer du gravier contenu dans leur batée les grains d'or à peine visibles, connus sous le nom de *couleurs* et à apprécier, d'après le nombre de couleurs, la richesse en francs ou en dollars d'un mètre cube du gravier qu'ils ont prospecté à la batée, s'ils se trompent rarement sur l'évaluation du poids et de la valeur de l'or, résidu des batées plus riches, on ne peut espérer acquérir cette expérience sans une longue étude comparative, tandis que le maniement de l'instrument de lavage, assez difficile à expliquer, s'apprend facilement par l'observation. Comme c'est toujours l'or en nature qui est le résidu définitif du lavage bien fait à la batée et qu'il est toujours possible d'emporter, en les classant et en les numérotant, les résidus des batées que l'on ne peut, faute d'habileté suffisante, amener à bonne fin, pour les peser et essayer au laboratoire, on doit surtout s'appliquer à laver sans pertes d'or, suivant les indications que nous donnerons ultérieurement, quitte à laisser mélangés, à l'or lui-même les pyrites, le fer oxydulé, l'oxyde d'étain, le wolfram, les gemmes diverses, qui, par leur densité considérable, sont d'un départ difficile.

Nous ne saurions trop recommander aux ingénieurs de procéder aux lavages

à la batée sans l'aide d'aucune personne, car toutes les supercheries sont à craindre dans une *prospection de placers.*

Quant à la traduction en données d'exploitation des indications de la batée, la connaissance pratique des travaux similaires, qui ne s'acquiert que par une longue expérience, est absolument indispensable, car deux gisements pourront fournir des batées d'égale valeur alors que les rendements à l'exploitation seront tout à fait différents.

Le rendement au travail industriel varie dans des proportions énormes avec les différentes conditions du gîte : Pente et volume de l'eau disponible, forme et nature de la roche sous-jacente ou *Bed-rock*, quantité de gravier en gros fragments, facilité de débourbage, nature de l'or, qualité de la main-d'œuvre locale, sont autant d'éléments qui concourent au rendement final et le font varier dans des limites très étendues.

Alluvions non recouvertes. — Le premier soin de l'ingénieur, dans une *prospection de placer* doit être dresser une carte approximative du cours d'eau et de la vallée à prospecter. Puis il faut faire des tranchées et des trous de manière à traverser la couche de terre végétale stérile qui recouvre généralement l'alluvion aurifère et cette alluvion aurifère elle-même jusqu'à la roche de fond ou *Bed-rock*. Ces tranchées et ces trous doivent être pratiqués d'une façon systématique et en aussi grand nombre que le permet le temps à consacrer à la prospection.

La constatation de la richesse se fera dans chaque tranchée ou chaque trou par un certain nombre de batées, nombre variant avec l'épaisseur de la couche alluvionnaire. On doit avoir soin de noter, dans chaque endroit, l'épaisseur du déblai stérile et l'épaisseur de l'alluvion.

La quantité de terre lavée par batée dépend de l'instrument avec lequel on opère; dans l'Amérique du Nord le plat en tôle, ou *Pan*, est usuellement employé. Dans l'Amérique du Sud, en Chine et dans l'Extrême Orient, la batée en bois est préférée; celle que l'on emploie à la Guyane, creusée dans un morceau de bois, a $0^{m},60$ de diamètre et présente la forme d'un cône très aplati ; la quantité de terre lavée par batée, en Guyane, est de 10 litres environ ; c'est à peu près la même quantité que l'on lave dans un *pan* américain de grandes dimensions.

Dans la prospection d'un placer il convient de distinguer :

1° Les batées faites au thalweg ;

2° Les batées faites sur les bords de la crique ;

3° Les batées de la base de la couche alluvionnaire en contact avec le *Bed-rock*.

La batée, dans une prospection, doit servir d'unité aussi bien pour l'évaluation de la richesse que pour celle du rendement. Mais, par suite des observations précédentes sur les éléments qui font varier ce dernier, on ne doit pas évaluer le rendement au mètre cube ou à l'hectare d'après la seule contenance d'une batée de 10 litres et d'après les dimensions reconnues à la couche alluvionnaire. Cette évaluation conduirait le plus souvent à de grandes déceptions.

Nous donnons ci-après un tableau supposé qui fera comprendre sous quelle forme une prospection doit être résumée.

Prospection du placer A.

Crique B — affluent de la rivière C, crique vierge de tout travail ; — eau pour 2 sluices. — Pente 2 % ; — très boisée — couche sablonneuse se débourbant bien — déblai stérile de $0^{m},80$; — large marécage.

Batée moyenne.	$2^{gr},50$
Longueur à laver.	1400 mètres.
Instrument à employer	2 sluices.
Rendement des sluices en valeur de batée.	260 batées.
Avancement par jour	2 mètres.
Produit journalier	650 grammes.
Durée du travail.	28 mois.
Production totale.	455 kilogr.
Produit brut à 3 francs le gramme . . .	1,365,000 francs.

Alluvions recouvertes. — Les alluvions aurifères qui se trouvent dans les vallées des grands fleuves de la Sibérie doivent être considérées comme un des types les plus classiques d'alluvions aurifères recouvertes par des couches absolument stériles et plus récentes.

L'échantillonnage, dont nous allons indiquer la méthode, a pour double but de déterminer la richesse moyenne de l'alluvion et de mesurer la masse de minerai disponible en étudiant ses conditions d'exploitation.

L'examen du gîte commence par l'établissement d'une carte détaillée du gisement avec courbes de niveau, rivières, ruisseaux, etc. On fonce ensuite, normalement au thalweg, une série de lignes de puits dont l'espacement varie de 50 à 200 mètres. L'écartement entre les lignes de puits est de 100 à 200 mètres. La section des puits est ordinairement de 1 mètre carré.

Le fonçage des puits présente souvent de grandes difficultés, les graviers étant généralement aquifères. Dans ce cas, on fait le puits assez large pour y installer deux hommes, ou pour placer une petite pompe à côté de l'ouvrier qui fonce le puits. On maintient le terrain avec des planches et on met autant de monde que possible pour arriver rapidement au Bed-rock. On dépasse rarement 8 mètres de profondeur. Le prix de revient d'un puits varie de 35 à 175 francs ; dans les parties marécageuses près du thalweg, on remplace quelquefois les puits par de petits sondages tubés.

On met en tas séparément, près de la bouche du puits, la terre végétale, la tourbe, les sables stériles, et finalement les graviers aurifères. Les graviers sont alors essayés au moyen de l'auge sibérienne, et les résultats des essais sont marqués, avec la coupe des terrains recoupés, sur un poteau planté à l'orifice du puits.

Dans toutes les exploitations d'alluvions en Sibérie, on reconnait ainsi, en

amont des travaux en cours, une surface suffisante pour alimenter l'exploitation pendant au moins un an. Cette quantité d'or reconnue avec une grande approximation constitue la plus sérieuse garantie des travaux ultérieurs de ces exploitations.

b. ÉCHANTILLONNAGE ET ESSAI DES MINES DE GRAVIERS.

Les lits de rivières anciennes recouvertes par des coulées de laves qui constituent les mines de graviers ne peuvent être, par leur nature même, soumis à des *prospections* simples comme lorsqu'il s'agit de placers. Nous indiquerons dans la deuxième partie de cet ouvrage les travaux de longue haleine qui sont destinés à s'assurer du cours de ces *chenaux*, à en fixer les rives ou *rims* et à atteindre leur thalweg par des tunnels.

Si l'on a affaire à une mine ouverte, le mieux est, pour s'assurer de sa valeur, de ne pas s'en tenir à des batées effectuées sur des prises d'essai faites dans tous les points abordables, mais d'effectuer des lavages véritables au *sluice* sur une série de wagonnets ou *car-loads*.

Là encore nous devons mettre en garde contre les fraudes dont l'histoire des mines offre de nombreux exemples.

Si la mine n'est pas ouverte, il y a seulement lieu d'examiner les résultats produits par des portions exploitées du même chenal souterrain et d'essayer d'en tirer des conclusions.

La richesse paraît assez uniformément répandue dans un même chenal pour qu'on puisse déduire d'un examen comparatif de sérieuses probabilités ; mais, vu la difficulté de décider, *à priori*, si telle partie d'un terrain déterminé est ou non sur le parcours d'un chenal connu ou exploité dans le voisinage, ou si seulement on se trouve sur des affluents qui peuvent ne pas avoir la même importance ni la même richesse, on doit recommander surtout l'étude topographique de la contrée et la fixation très exacte sur une carte des *rims* du chenal présumé. Cette étude prime de beaucoup l'étude chimique.

Comme la quantité d'or peut descendre très bas, ainsi que nous le verrons au chapitre de l'exploitation de ces graviers, une des raisons qui relèguent en outre au second plan l'étude au point de vue de la constatation de la richesse, c'est que l'exploitation est limitée principalement par la quantité d'eau dont on dispose et par la facilité d'évacuer ou de disposer les déblais. Nous ne croyons donc pas devoir nous étendre plus longuement ici sur ce sujet.

c. DESCRIPTION ET MODE D'EMPLOI DES APPAREILS D'ESSAIS SOMMAIRES.

Batée, Pan, Augette. — Nous venons de voir que les essais sur place des matières aurifères se font avec des appareils de lavage ; on réalise en petit les opérations qui, sur une grande échelle, sont mises en pratique pour recueillir l'or, soit dans les graviers qui, par leur nature même, présentent des matières désagrégées, soit dans les quartz ou autres roches qui exigent une pulvérisa-

tion préalable ; dans les deux cas on utilise, pour la séparation par l'eau, le principe de toute *préparation mécanique*, c'est-à-dire la différence de densité des matières à séparer, et, en particulier, la différence très considérable entre la densité de l'or et celle des matières qui l'accompagnent.

Cette différence permet d'utiliser les appareils les plus sommaires ; partout où l'on a un peu d'eau à sa disposition, on peut reconnaître et même doser l'or à l'aide d'une simple corne de bœuf fendue, d'un plat en bois ou en fer, ou même d'une pelle.

Chaque contrée aurifère possède son type de batée, consacré par la tradition et par l'usage que l'on a appris à en faire. La *corne*, l'*augette*, représentée

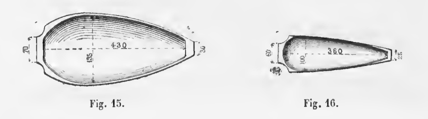


Fig. 15. Fig. 16.

(fig. 15 et 16), la *batée* sud-américaine en bois (fig. 17), la batée en bois hongroise, le *pan* américain (fig. 18), ont, dans leurs pays, des partisans. Nous

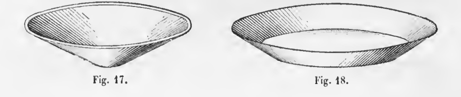


Fig. 17. Fig. 18.

donnons notre préférence au simple ustensile de ménage américain en fer battu, par la simple raison que, dans les expéditions toujours un peu aventureuses des *prospections*, il est bon de simplifier son bagage et d'avoir un outil solide, pouvant servir en cas de besoin aux usages culinaires. Voici de quelle façon nous avons appris à nous en servir.

Le *pan* est rempli aux deux tiers de sable aurifère et on le plonge, soit dans une cuve, soit dans un trou rempli d'eau, soit dans la partie tranquille d'un cours d'eau.

Le contenu est débourbé à la main, puis le pan pris à deux mains, et incliné légèrement à l'extérieur, est agité de façon à donner un mouvement giratoire au contenu. De cette façon on expulse d'abord les matières fines. Au bout d'un certain temps les pierres sont enlevées et les rognons d'argile écrasés à la main.

On abaisse alors le côté extérieur du pan et, par une série de mouvements assez difficiles à expliquer et par des immersions graduées et successives, on parvient à faire enlever par l'eau, qui s'introduit dans le pan pour s'en échapper

ensuite, toutes les matières légères de la masse, matières légères qui sont sans cesse ramenées à la surface d'après les lois qui régissent toute préparation mécanique de minerais.

Ce n'est que par l'habitude que l'on arrive à bien exécuter les secousses qui classent les matières par ordre de densité dans le pan, comme cela a lieu sur la table ou le crible à secousses, que l'on arrive à juger la quantité d'eau à introduire à chaque immersion pour l'entraînement du stérile et, enfin, à n'avoir plus dans la cavité formée par l'intersection des parois du pan avec son fond, qu'un mélange d'or plus ou moins fin et de pyrites.

A ce moment, si l'on n'a pas l'expérience nécessaire, il est plus prudent soit de recueillir la totalité du résidu après l'avoir égoutté et l'avoir laissé sécher, pour le soumettre à un essai ultérieur au laboratoire, soit de l'amalgamer dans le pan même; c'est ce que l'on doit toujours faire si on a de l'or fin, car les petites paillettes, malgré leur densité, sont, à cause de leur forme, difficiles à séparer complètement de la pyrite.

Lorsqu'on n'a pas à craindre l'entraînement de l'or parmi les pyrites, on procède à la séparation complète en puisant une petite quantité d'eau à laquelle on donne, en inclinant alternativement le pan de côté et d'autre, un mouvement tel qu'elle parcoure en tournant le creux circulaire et passe à chaque fois sur la petite quantité de pyrites aurifères. Bientôt on voit à *la queue* de cette masse apparaître la couleur caractéristique de l'or et, en prolongeant le mouvement, on arrive à entraîner les pyrites en les séparant de l'or. On n'a plus alors qu'à s'en débarrasser en les entraînant au dehors par l'immersion de la partie du pan où elles se sont rassemblées.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, un bon prospecteur juge à l'œil de la quantité d'or qu'il recueille par batée et, par comparaison du volume de gravier sur lequel il opère, volume qui est généralement de 10 litres ou 10 décimètres cubes, il peut calculer, en multipliant par cent, le rendement au mètre cube.

Amalgamation. — Si l'amalgamation doit être opérée, on y procède dans la batée même, soit que l'on attende, pour ajouter le mercure, que l'on ait mené assez loin le lavage, soit que, par suite de la présence d'or très divisé et par crainte de le perdre, on conserve une certaine quantité de stérile dans la masse.

Dans le premier cas, il faut très peu de mercure et on le divise en promenant le doigt sur la masse jusqu'à ce que tout l'or ait disparu. Pour le rassembler on répète le lavage giratoire dont nous avons parlé plus haut et, si tout se rassemble en une gouttelette unique sans laisser de grains d'amalgame, on n'a qu'à faire couler cette gouttelette au dehors et à la recueillir dans un vase quelconque.

Si l'amalgame ne se rassemble pas bien, c'est que la quantité de mercure est insuffisante et qu'il faut en ajouter.

Dans le second cas, il faut ajouter au moins 10 grammes de mercure, humecter la masse et faire une bouillie épaisse. On triture la bouillie dans le pan lui-même, pendant un temps plus ou moins long, avec un morceau de

bois présentant une surface inférieure plane, de manière à diviser le mercure en parcelles presque invisibles et à le mettre en contact avec l'or disséminé. Il ne s'agit plus que de rassembler le mercure; on étend d'eau et on recommence le lavage comme pour l'or lui-même, en ajoutant à la fin, si besoin est, encore un peu de mercure.

Ainsi que nous le verrons en étudiant l'amalgamation industrielle, la qualité des eaux peut influer sur la réussite de l'opération; en outre, les corps gras ont une influence fâcheuse, et il est bon d'employer en petit un moyen préventif analogue à celui que l'on emploie en grand, en ajoutant, à la fin de l'amalgamation, un peu de cyanure de potassium, si l'on en a à sa disposition. Dans tous les cas, il est bon de nettoyer soigneusement le pan avant de s'en servir pour une amalgamation.

Le mercure tenant l'amalgame en dissolution doit être distillé. Lorsqu'on n'a pas de laboratoire à sa disposition, la distillation peut s'effectuer dans le pan lui-même, que l'on chauffe à un foyer quelconque, mais on perd le mercure.

Le mieux est, lorsque cela est possible, de distiller le mercure dans une petite cornue de verre chauffée sur un petit réchaud à charbon de bois. Les vapeurs arrivent au-dessus d'une capsule ou d'un vase rempli d'eau. Le col de la cornue est entouré de papier buvard ou de linge trempant dans l'eau du récipient, de manière à condenser les vapeurs mercurielles.

Si la quantité d'or ne dépasse pas un ou deux milligrammes, on peut apprécier très approximativement son poids au moyen d'une échelle comparative de *témoins* obtenus en distillant du mercure dans lequel on a dissous des poids de 1, 2, 3, etc., dixièmes de milligramme. En effet, à la fin de la distillation, l'or s'étale sur le verre de la cornue, en minces efflorescences qui présentent des différences assez notables pour que l'aspect seul permette d'apprécier le poids.

S'il y a un bouton appréciable, il faut casser la cornue, détacher avec soin le bouton ainsi que les parcelles qui peuvent avoir été projetées pendant la distillation, peser le résidu, ou mieux le coupeller avec du plomb pauvre, car il est rare qu'un peu de pyrite n'ait pas été entraînée mécaniquement dans l'amalgame.

Auge sibérienne. — Les matières aurifères que l'on essaye à l'auge sibérienne sont ordinairement des graviers ou des terres argileuses. On emploie pour ces deux classes deux appareils un peu différents, comprenant chacun un caisson de débourbage et une table de lavage inclinée.

Description de l'appareil. — L'auge employée pour les graviers se compose (fig. 19) d'une caisse rectangulaire, ouverte par le haut et à l'une des extrémités; le caisson de débourbage A est recouvert d'une planche percée ou d'une tôle perforée formant crible. L'ouverture des trous est de 1 à 2 centimètres. Sur ce crible on charge à la pelle le minerai tout-venant.

Le caisson est séparé de la table de lavage, formée par le fond de l'auge, par un petit seuil en bois de 50 à 60 millimètres de hauteur. La table, légère-

ment inclinée, est divisée en deux parties par un tasseau transversal B occupant toute la largeur de la table.

Fig. 19.

L'auge employée pour les terres argileuses (fig. 20) ne diffère de la précédente que par son caisson de débourbage. Ce dernier n'est pas recouvert d'un crible, mais est divisé transversalement en deux parties par une planche qui

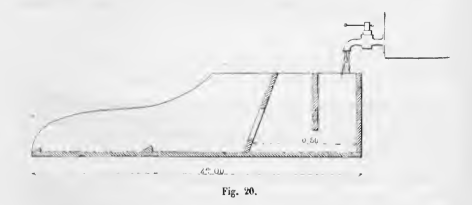


Fig. 20.

ne descend pas jusqu'au fond du caisson. Les mottes sont écrasées entre cette planche et le fond de la caisse et désagrégées par l'eau fournie par le réservoir supérieur. L'eau entraîne les sables et l'or sur la table de lavage comme dans l'appareil précédent.

Mode de travail. — On jette les graviers, par pelletées, sur le crible supérieur et on les arrose abondamment à l'aide d'un ou plusieurs robinets fixés à un réservoir d'eau placé au-dessus de l'appareil. L'eau entraîne toutes les matières fines, à travers le crible, dans le caisson de débourbage et laisse les cailloux sur le crible. On rejette ces derniers aussitôt qu'ils sont bien lavés. Les matières argileuses, traitées dans l'appareil qui leur est spécial, donnent également des sables débourbés qui se rassemblent au fond du caisson de débourbage. On traite à la fois 15 pouds (240 kilogrammes) d'alluvions.

On agite ces sables, au moyen d'un petit râble à long manche, et on les fait passer peu à peu sur la table de lavage. Les matières lourdes s'arrêtent contre le tasseau B et sont progressivement enrichies par l'action du râble qui les remonte continuellement vers le seuil C. C'est donc sur cette partie supérieure de la table que se fait le véritable travail de concentration.

Lorsque toute la matière retenue sur la partie supérieure BC de la table est bien lavée, l'ouvrier travaille de la même manière les sables retenus en BD, dans lesquels a pu venir une petite quantité d'or ; puis il fait passer dans cette partie l'or et les pyrites retenus contre le tasseau B, et il achève le lavage contre le tasseau D, en se mettant à genoux devant l'auge et employant une petite raclette. L'or ainsi recueilli est mis dans un cornet de papier, et envoyé au laboratoire d'essais.

Ce mode de lavage est la reproduction en petit du traitement industriel des minerais. Il donne le même rendement que le traitement en grand et permet ainsi d'évaluer très exactement la quantité d'or qui sera fournie par l'exploitation. On perd en moyenne 6 dollis par 100 pouds ; soit $0^{gr},156$ par tonne. La teneur est toujours donnée en zollatnicks par 100 pouds ; la relation avec les poids métriques est la suivante : 1 zollatnick par 100 pouds correspond à $2^{gr},6$ par tonne métrique.

Le travail est fait par 4 ouvriers, souvent 1 homme et 3 femmes. Ils peuvent passer par journée 300 pouds, soit 4800 kilogrammes de minerai.

D. *MINERAIS AURIFÈRES COMPLEXES.*

En dehors des minerais de quartz et des alluvions aurifères, le métal précieux se rencontre presque toujours associé à l'argent, en plus ou moins forte proportion, dans les minerais d'argent proprement dits et, en outre, dans les minerais complexes qui, en même temps que les métaux précieux, renferment des bas métaux : le fer, le cuivre, le plomb, le zinc avec leurs minéralisateurs ordinaires : le soufre, l'arsenic, l'antimoine, et plus rarement le tellure. L'or accompagne les espèces minérales les plus diverses : les pyrites cuivreuses, les cuivres gris, la galène, la blende, l'argent gris, l'argent rouge et presque tous les *minerais de surface* provenant de la décomposition de ces espèces minérales par les agents atmosphériques. Si, dans notre continent, les filons minéraux sont formés plus spécialement par telle ou telle espèce minérale, il est à remarquer que les filons du continent américain présentent les associa-

tions les plus diverses et que l'or forme un appoint rarement négligeable de leur richesse minérale. Au fameux filon du Comstock, par exemple, qui peut être pris pour l'un des types des *vennes* colossales de métaux précieux que présente le Nouveau Monde et que l'on est habitué à considérer comme un filon de minerai d'argent, la valeur comparative de l'or et de l'argent est à peu près dans le rapport de 45 d'or à 55 d'argent. Au Colorado, qui tend à prendre la première place parmi les territoires miniers de l'Union, l'or, presque exclusivement retiré des minerais complexes, atteint une valeur à peu près double de celle de l'argent extrait de ces mêmes minerais.

Les méthodes d'essai par voie sèche, que nous avons précédemment étudiées, s'appliquent à ces minerais complexes, et nous ne reviendrons pas sur leur description, soit que l'on emploie la *fonte plombeuse* suivie de *coupellation*, soit que l'on procède par *scorification* ainsi qu'on le fait généralement dans les usines américaines.

Dans une mine renfermant ces minerais complexes, ou dans une usine traitant des minerais de diverses provenances, les teneurs varient beaucoup. Il faut donc des soins particuliers pour l'échantillonnage, et l'on comprend que, pour des minerais dont la valeur intrinsèque varie en général de 500 francs à 5000 francs la tonne, et pour des usines dont les tas d'approvisionnements se chiffrent par millions, on ait cherché des moyens pratiques d'arriver à une prise d'essai exacte pour un lot déterminé. Ce sont ces procédés d'échantillonnage que nous allons faire connaître.

PRISE D'ÉCHANTILLON DES MINERAIS AURIFÈRES COMPLEXES.

La prise d'essai est faite au Colorado (États-Unis), par les procédés suivants, sur tout un lot de minerai, ou, si la quantité de minerai est trop considérable, sur une portion des tas prélevée avec soin, et devant atteindre au moins un dixième du poids total.

Le minerai, passé préalablement au concasseur et au broyeur si ses dimensions l'exigent, tombe par un tube vertical T sur le sommet d'un cône A (fig. 21), sommet qui doit être exactement sur le prolongement de l'axe du tube cylindrique. La surface du cône, dont l'angle au sommet doit être d'environ 90°, n'est pas pleine, mais présente deux fenêtres ou un plus grand nombre de fenêtres longues, limitées par deux génératrices et deux sections droites. On comprend que si les fenêtres occupent la $n^{ième}$ partie de la longueur d'une section droite, il tombera à travers elles environ la $n^{ième}$ partie du minerai passé dans l'appareil.

Le cône est placé, comme le montre la figure 21, sur un entonnoir qui dirige dans un seau C la partie du minerai qui a passé par les fenêtres du cône. L'autre partie du minerai tombe, autour du cône, dans une caisse D à fond incliné. d'où on la retire à volonté.

On peut très aisément appliquer cette méthode de prise d'essai sous tous les broyeurs, ou dans tous les couloirs où l'on fait circuler du minerai sec broyé.

La partie de minerai prélevée et réunie automatiquement dans le seau C doit être divisée pour arriver à un poids moins élevé.

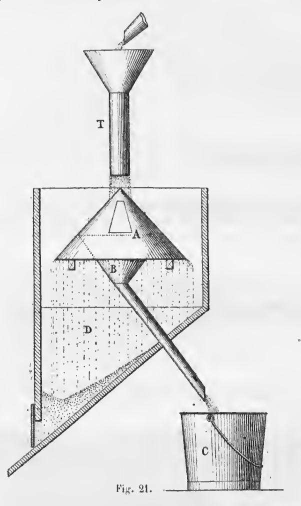


Fig. 21.

On se sert pour cette réduction d'un casier en métal (fig. 22), muni de deux poignées et présentant dans sa longueur 12 cloisons équidistantes. Les 13 compartiments ainsi formés ne sont pas identiques : 7 d'entre eux n'ont pas de fond, les 6 autres sont fermés par le bas. On place le casier sur une table, on verse à sa surface assez de minerai pour combler à peu près toutes les cases, on enlève le casier par les poignées et on verse le contenu des cases munies de fonds dans une augette B.

On répète cette opération jusqu'à ce qu'on ait épuisé le minerai contenu dans le seau C.

On divise ensuite par le même moyen le minerai réuni dans l'augette B, si c'est nécessaire, jusqu'à ce qu'on obtienne un poids de minerai de 4 ou 5 kilogrammes.

Cette prise d'essai est ensuite broyée et mélangée intimement sur une table en fonte D, au moyen d'une molette C appelée *grinder* ou *bucking hammer*

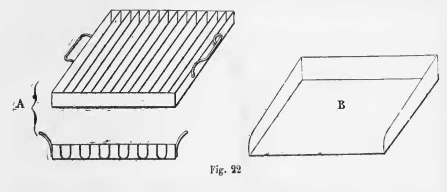


Fig. 22

(fig. 23), molette dont nous avons déjà parlé en traitant de l'échantillon des quartz aurifères. La table en fonte, d'environ 1 mètre carré de surface, a 25 millimètres d'épaisseur. Elle est munie d'un rebord de 5 centimètres sur trois de ses faces.

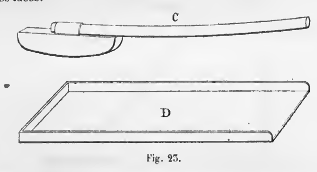


Fig. 23.

La molette, munie d'un manche de 1^{m},20 de longueur, pèse de 10 à 15 kilogrammes. On broie rapidement le minerai en la faisant glisser, sur la surface de la table, d'un mouvement alternatif joint à un léger balancement.

Le minerai, ainsi broyé, est réuni en un tas sur la table même. On le divise au moyen d'un casier analogue à celui de la figure 22, mais de dimensions plus petites, c'est-à-dire de 0^{m},15 de côté et muni également de treize cases longitudinales.

La prise d'essai, ainsi effectuée, est réunie dans une manette ou sébile et doit peser de 500 à 700 grammes, suivant le nombre d'essais que l'on a à effectuer. On la broie très finement sur la table en fonte, préalablement bien nettoyée, au moyen d'une molette de même forme que la grande molette, mais ne pesant que 2 kilogrammes.

La poudre, ainsi préparée, est encore divisée au moyen du petit casier, et le résultat de cette division, placé dans une sébile, passe au laboratoire pour les essais.

Ce matériel permet de faire rapidement un très grand nombre de prises d'essais par jour et donne dans les bureaux d'essais une grande économie de main-d'œuvre.

Il est utile d'avoir, dans un atelier d'essayage de minerais, un assortissement de cônes de rechange pour le premier appareil, car ces cônes, bien que faits en tôle de 3 à 4 millimètres d'épaisseur ou en fonte, s'usent rapidement par un usage continu. D'autre part, en ayant des cônes munis d'ouvertures de diverses dimensions, on peut augmenter ou diminuer à volonté la proportion du minerai prélevé sur la quantité totale déversée sur le cône.

On emploie aussi au Colorado un autre procédé pour prélever la prise d'essai.

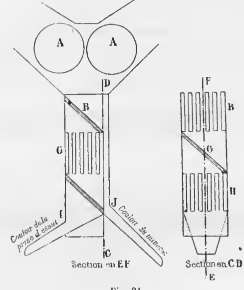


Fig. 24

Le minerai est broyé par deux cylindres A (fig. 24), d'où il tombe dans une caisse verticale, munie de trois grilles superposées BGH, inclinées à 50° sur l'horizon et composées chacune de cinq barreaux aussi larges que les intervalles qu'ils laissent entre eux. La grille intermédiaire G est placée à angle droit avec les deux autres B, H. Le refus des trois grilles tombe dans le couloir à minerai J; le minerai qui a traversé les grilles passe dans le couloir I, et sur cette portion, mise à part, on prélève la prise d'essai par le procédé ordinaire.

§ 3. MÉTHODES D'ESSAIS DANS LES CENTRES INDUSTRIELS

Les méthodes d'essais dans les centres industriels portent essentiellement sur des produits fabriqués, lingots de métal précieux, alliages et monnaies, soit sur des produits industriels et rejets d'ateliers, que l'on désigne souvent sous la dénomination de matières d'or et d'argent, par opposition avec les minerais et composés naturels des métaux précieux.

Les méthodes employées dans les ateliers pour l'essai des lingots des monnaies et des matières d'or et d'argent ne diffèrent des méthodes scientifiques

précédemment décrites que par les dispositions spécialement prises dans les laboratoires d'essayeurs pour faciliter l'exécution de nombreuses séries d'essais et pour éviter de trop grandes dépenses en réactifs ou des pertes trop notables de métaux précieux.

Elles ont comme complément quelques méthodes spéciales de titrage rapide employées pour certains alliages précieux dont la nature même s'oppose à la prise d'échantillon, notamment les bijoux et les pièces d'orfèvrerie.

I. MÉTHODES GÉNÉRALES.

a. ÉCHANTILLONNAGE.

L'échantillonnage des matières d'or et d'argent doit être fait dans des conditions spéciales, suivant qu'il porte sur des lingots, des monnaies, des bijoux ou des produits chimiques et des cendres d'orfèvre.

Les lingots d'or fondu sont ordinairement échantillonnés en faisant, avec un foret d'acier et un vilebrequin de serrurier (fig. 25), un trou sur la face supé-

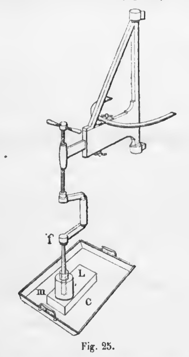


Fig. 25.

rieure et un autre sur la face inférieure. Les alliages de titre élevé sont ordinairement assez homogènes pour que deux prises d'essai, ainsi faites, soient suffisantes. On écarte les premiers copeaux provenant de la surface, on réunit

les deux prises d'essai, pour former le mélange sur lequel on opère la détermination du titre.

Lorsque les lingots sont très riches en argent et contiennent du cuivre, il est bon de se mettre à l'abri, dans la prise d'essai, des variations de titre bien constatées dans les lingots d'argent où les parties centrales sont toujours plus riches que la surface. Il faut alors que les trous du foret percent le lingot de part en part.

Pour avoir, en ce cas, une prise d'essai très rigoureuse, on doit opèrer ainsi :

On coupe le lingot en deux parties, au quart de sa longueur; on aplatit au marteau, sur un *tas* de bijoutier, une des deux extrémités fraîchement coupées, et sur la plaque ainsi obtenue on prélève avec le foret, en perçant de part en part et en écartant toujours les premiers copeaux, une série d'échantillons pris à égale distance les uns des autres le long de la tranche.

Au Bureau de garantie de Paris, on fait ordinairement la prise d'essai en recueillant les copeaux d'un trou de foret perçant le lingot en un point situé au quart de sa longueur et au quart de sa largeur.

Les monnaies d'or sont généralement assez homogènes pour qu'on puisse les èchantillonner rigoureusement en prenant avec un emporte-pièce ou une cisaille de petits fragments de la pièce ou des pièces à examiner.

Si l'on veut rechercher l'or dans des monnaies d'argent, opération qui a donné lieu à des traitements pour or de lots considérables de monnaies d'argent, on peut se servir avantageusement des découpoirs employés à la Monnaie.

Ces appareils sont composés essentiellement de dix emporte-pièce en acier, montés sur un petit balancier monétaire facile à mouvoir à la main et qui découpent, sur une pièce de monnaie soumise à leur action, dix trous régulièrement espacés en deux couronnes équidistantes : cinq trous au milieu de la pièce, cinq trous sur les bords. Les fragments détachés par les emporte-pièce sont mélangés et constituent la prise d'essai.

Les bijoux et les pièces d'orfèvrerie se prêtent peu à une prise d'essai régulière, tant à cause de leur forme que par suite des soudures qui en détruisent l'homogénéité.

On ne peut donc pas formuler de règle précise à leur égard, et c'est surtout à eux que s'appliqueront avec avantage les méthodes spéciales de titrage dont nous parlerons plus loin. On ne peut que procéder par analogie : sur un lot de bijoux essayés à la pierre de touche ou par la densité et reconnus être tous approximativement du même titre, on prend au hasard quelques pièces ou fragments de pièces que l'on fond ensemble sur un têt au moyen d'un chalumeau à gaz, ou bien dans un creuset. Le culot est martelé sur un *tas*, et recuit, puis on en détache à l'emporte-pièce ou à la cisaille un échantillon que l'on analyse, comme on ferait pour une monnaie.

Les matières d'or non homogènes comme les bijoux dorés, le vermeil, les plaqués d'or sur cuivre ou argent, les galons dorés, etc., ne peuvent être essayés directement avec précision. On doit, en général, prendre au hasard un lot de ces matières représentant autant que possible la moyenne du lot à examiner; la prise d'essai est pesée, soumise au traitement convenable pour l'extraction du métal précieux, et l'or est dosé sur le résidu homogène de la

première opération. Nous renverrons donc le lecteur aux procédés d'affinage de ces matières, procédés qui seront décrits dans la IIIe Partie de cet ouvrage.

Les produits chimiques aurifères, les cendres d'orfèvre, les eaux de couleur, c'est-à-dire les bains d'eau régale faible ayant servi à la mise en couleur des bijoux, etc., sont échantillonnés comme les produits pulvérulents, ou liquides, en général. On applique particulièrement aux matières aurifères sèches les procédés de prise d'essai des minerais riches, dont il a été parlé en détail précédemment.

b. MÉTHODES D'ESSAIS.

Les méthodes employées pour les essais précis se trouvent décrites en détail dans la Docimasie de l'or appliquée aux alliages. On emploie exactement ces procédés dans les bureaux d'essais et les laboratoires des monnaies. Nous ne reviendrons donc pas sur leur description.

Le grand nombre d'échantillons que l'on doit analyser dans les monnaies et dans les laboratoires d'essayeurs a fait adopter des dispositions d'appareils et un matériel spécial que nous décrivons plus loin.

Toutes ces dispositions ont pour but de faciliter et d'accélérer le départ de l'argent après l'inquartation des boutons d'or. Elles permettent, en même temps, de recueillir facilement les sous-produits des opérations, le nitrate d'argent et une partie de l'acide azotique employé; enfin elles préservent les laboratoires de l'envahissement par les vapeurs azotiques.

c. OUTILLAGE.

Nous prendrons comme exemples d'outillage de laboratoires et de matériel d'essais pour l'or le laboratoire de la Monnaie de Paris, l'appareil pour le départ de l'argent en usage dans le laboratoire de garantie, et l'appareil employé pour le même objet à la Monnaie de Londres.

Laboratoire de la Monnaie à Paris. — La disposition générale du laboratoire est indiquée sur la figure 26.

Le laboratoire se compose d'une grande salle, éclairée par deux fenêtres sur le quai de la Monnaie et d'une petite salle contiguë, toutes deux au rez-de-chaussée et voûtées.

Les dimensions principales sont de 7 mètres de longueur sur 5m,50 de profondeur, pour la grande salle; 2m,50 sur 5m,50 pour la plus petite.

Dans la grande salle se trouve en M le four à 2 moufles (fig. 27), chauffé par la face postérieure à laquelle on accède au fond de la petite salle. Les coupelles chaudes sont portées, à l'aide d'une manette à compartiments, sur la table J dont l'extrémité est recouverte d'une plaque de bronze de 5 millimètres d'épaisseur, sur une largeur de 0m,50. Les boutons de retour sont nettoyés

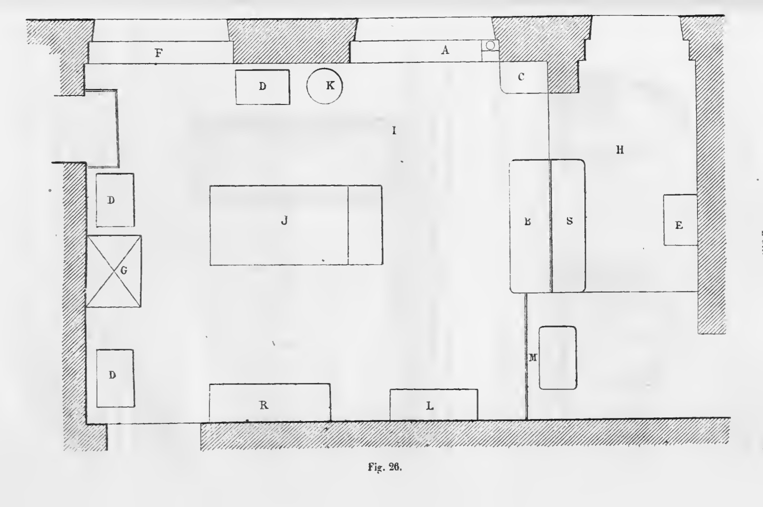


Fig. 26.

sur cette table, au moyen de la pince et du gratte-brosse (fig. 28), puis aplatis au marteau sur le *tas* de bijoutier K et recuits au moufle. On les lamine ensuite dans le laminoir L, qui se compose de deux cylindres d'acier

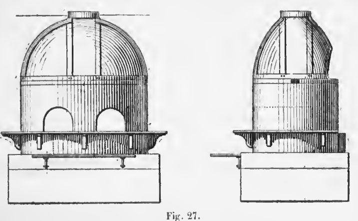


Fig. 27.

poli, de 25 millimètres de diamètre et de 50 millimètres de longueur utile commandés par une manivelle et reliés par deux paires d'engrenages à chaque

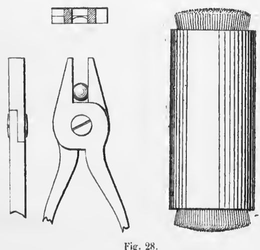


Fig. 28.

extrémité des axes des cylindres. Ces axes prolongent les cylindres de 250 millimètres de part et d'autre des coussinets de ces derniers.

La pression est donnée, sur les coussinets des cylindres du laminoir, au moyen de deux vis verticales placées au-dessus des paliers et mues par une seule manivelle. A cet effet, chacune des vis est calée sur un engrenage horizontal, commandé directement par un troisième engrenage sur lequel agit la manivelle centrale.

Les boutons d'or inquartés sont soumis, après le laminage, à un recuit

dans le moufle, et portés à l'appareil de départ de l'argent (Pl. II, fig. 29).

Les cornets d'or sont d'abord placés par ordre dans des matras d'essayeur où l'on verse de l'acide azotique à 22°. Cette opération se fait sur le râtelier A (fig. 26), à droite duquel un flacon à robinet permet de faire rapidement le remplissage des matras; en C est placée, sur une tablette, la réserve d'acide dans de grands flacons de 10 litres, bouchés à l'émeri.

Les matras sont ensuite apportés sur l'appareil B, dont nous donnons (Pl. II, fig. 29) un dessin de détail, en coupe et élévation.

Les matras sont chauffés sur la rampe à gaz inférieure, ou sont mis sur un râtelier placé au-dessus. Dans ces deux positions, leur col débouche dans une ouverture de la paroi, recouverte de plaques émaillées, ouverture par laquelle le tirage de la cheminée entraîne les vapeurs acides.

Au milieu de l'appareil il y a une case verticale avec deux flacons à robinet, F et F. L'un contient de l'acide nitrique à 32°, pour la deuxième attaque des cornets, et l'autre de l'eau distillée pour le lavage de l'or après le départ de l'argent.

Sous ces flacons sont trois ouvertures K, K′, K″, ordinairement recouvertes par des couvercles en porcelaine et communiquant par trois gros tubes de porcelaine avec trois grands flacons G, G′, G″. On jette dans l'une de ces ouvertures l'acide nitrique chargé de nitrate d'argent provenant de la première attaque, dans la seconde on jette l'acide de la seconde attaque; enfin, dans la troisième on jette l'eau de lavage des cornets.

Ces trois liqueurs subiront ultérieurement un traitement pour en retirer l'argent. A cet effet, on réunit le résidu très riche en argent de la première attaque avec les eaux de lavage et on précipite l'argent par le chlorure de sodium.

Le chlorure d'argent obtenu est traité par le cuivre rouge et donne de l'argent fin qui est fondu et sert ainsi indéfiniment aux inquartations. L'acide provenant de la deuxième attaque est peu chargé d'argent et peut être utilisé de nouveau, en ramenant par addition d'eau sa densité à 23°.

Si l'on a eu à traiter des matières riches en platine, ce métal se trouve concentré dans l'acide, après la précipitation de l'argent par le chlorure de sodium. S'il en valait la peine, on le retirerait de cette solution en le précipitant par le *zinc métallique*, par exemple.

Dans les parties inférieures de l'appareil que nous venons de décrire sont des armoires destinées à serrer les coupelles et les creusets.

Le laboratoire comprend encore (fig. 26) une étagère à réactifs R, trois découpoirs D que nous avons décrits précédemment en parlant de la prise d'essai des matières d'or et d'argent. En G est un poêle, sur la tablette duquel est disposé un appareil à électrolyse de M. Riche, utilisé pour les dosages de cuivre.

Dans la petite salle contiguë au laboratoire il y a un bain de sable et une table avec un vilebrequin de serrurier, pour les prises d'essais sur les lingots (fig. 25).

Appareil pour le départ de l'argent employé au laboratoire de garantie. — La figure 30 donne en coupe et élévation la disposition générale de cet appareil.

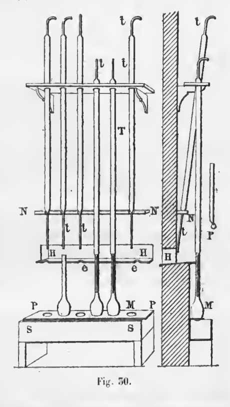


Fig. 30.

Les matras sont chauffés sur un peu de charbon, brûlant dans une caisse de tôle S placée à la partie inférieure, ou sur une rampe à gaz. Pendant l'ébullition de l'acide, on place dans le col du matras l'extrémité inférieure d'un tube vertical T de 1 mètre de longueur et de $0^m,2$ de diamètre, aminci aux deux extrémités. Ce tube remplit ici le rôle des condenseurs si usités dans les opérations de chimie organique.

Les vapeurs d'acide azotique se condensent dans le tube et retombent indéfiniment dans le matras ; on fait ainsi une forte économie d'acide. Quand l'ébullition est terminée, le tube condenseur est ôté du matras et, en l'inclinant vers la muraille sans le faire sortir de son support supérieur, on pose son extrémité inférieure sur une tablette H en verre, inclinée vers la cheminée, tablette sur laquelle tombent les quelques gouttes d'acide retenues par la capillarité. L'extrémité inférieure du tube condenseur est taillée en biseau pour éviter que, pendant l'ébullition, l'acide condensé vienne à fermer le tube. Comme on le voit en P, l'acide condensé se réunit à la pointe du biseau en laissant libre le passage des vapeurs acides dans le tube.

Appareil de platine de Johnson Mathey and C°. — Les fabri-

cants de platine Johnson, Mathey and C°, de Londres, ont établi pour la Monnaie de cette ville un appareil destiné à abréger les opérations du départ de l'argent après l'inquartation.

Les cornets d'or argentifère sont souvent, dans les monnaies, numérotés et réunis dans la même capsule pour l'attaque. Ce procédé présente des inconvénients. Dans l'appareil Johnson et Mathey (fig. 31), chaque cornet est placé

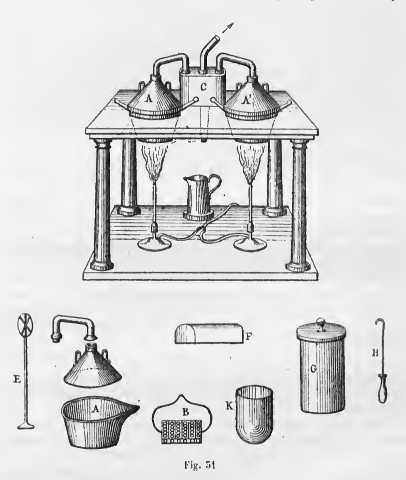


Fig. 31

dans un petit creuset de platine K muni de deux fentes très fines à la partie inférieure; les creusets sont réunis dans un panier de platine B que l'on place dans une large capsule de platine A formant la partie inférieure d'une sorte d'alambic en 3 parties et chauffé au gaz. Un chapiteau mobile avec tube de dégagement conduit les vapeurs d'acide azotique dans un condenseur C, d'où les vapeurs non condensées sont conduites à la cheminée du laboratoire. L'attaque commencée à l'acide faible dans l'appareil A se continue avec l'acide plus fort dans l'appareil A', puis on fait la dernière attaque dans A. On porte ensuite le panier avec un crochet H dans un vase plein d'eau G. Après le lavage, on

prend le panier sur une palette E, puis on le place dans un moufle F également en platine. On porte au rouge, et il ne reste plus qu'à peser les cornets dans les creusets de platine H.

II. MÉTHODES SPÉCIALES.

Les méthodes spéciales d'essai des matières d'or n'atteignent pas la précision de l'essai par coupellation et inquartation. Toutefois, elles sont très utiles dans l'industrie pour déterminer le titre sans altérer les objets fabriqués. Elles sont aussi employées avec succès au laboratoire de l'essayeur pour déterminer approximativement le titre d'un alliage d'or et d'argent que l'on doit inquarter. Cette détermination est ordinairement suffisante pour calculer le poids d'argent fin qui doit être incorporé au *bouton de retour* pour l'inquartation.

a. ESSAI A LA PIERRE DE TOUCHE.

L'essai à la pierre de touche a été employé depuis des temps fort reculés. Il repose sur la comparaison de la couleur des traces fraîches que forme sur une pierre de touche, d'une part, le métal à essayer et, de l'autre, des alliages de comparaison de titre connu, ainsi que sur la comparaison des réactions données par ces traces métalliques avec l'eau régale.

Le mode opératoire suivi au Bureau de Garantie de Paris est le résultat d'une longue expérience et des études approfondies faites par les différents savants qui ont occupé le poste de directeur du service des essais ; aussi en donnons-nous la description détaillée, la considérant comme le modèle des installations de ce genre.

L'atelier des essayeurs, au Bureau de Garantie, 4, rue Guénégaud, reçoit les bijoux dans des boîtes contenant, en même temps, une fiche constatant le poids des bijoux, et portant les observations du fabricant sur la spécification des pièces à essayer.

L'essayeur a pour outillage une pierre de touche, plusieurs jeux de toucheaux de différentes couleurs et de titres variés, un flacon d'eau régale avec baguette de verre et fil de platine, enfin un grattoir d'acier effilé. Un chiffon de toile, serré en tampon, lui sert à essuyer la pierre de touche. Un registre placé à côté de lui, et qui lui est personnel, reçoit le journal de ses opérations.

Les pierres de touche du Bureau de Garantie ont des dimensions variables ; mais, eu égard au grand nombre d'opérations à faire chaque jour, elles sont assez grandes. Elles ont environ $0^m,15$ sur $0^m,08$. On les dresse sur la face destinée aux essais et, sans les polir, on les *doucit* finement.

E. Dumas a résumé comme suit la nature et les qualités de la pierre de touche :

Avant l'emploi de l'eau régale pour enlever la trace d'or, la nature de la pierre de touche était assez indifférente. Il suffisait qu'elle fût foncée et ru-

gueuse à grain fin. Ainsi la « piedra di paragone » des Indiens était un marbre dur fortement coloré en noir ou vert. De nos jours les exigences sont plus complexes.

Une bonne pierre de touche doit être aussi noire que possible et assez dure pour n'être rayée par aucun alliage d'or avec le cuivre ou l'argent. Elle doit de plus être inattaquable par l'eau régale à froid et présenter les caractères suivants à l'essai au chalumeau, qui fournit le meilleur critérium et qui a été indiqué pour la première fois par Vauquelin :

Un éclat de la pierre, soumis au dard oxydant du chalumeau, doit rester infusible, devenir blanc grisâtre et conserver une dureté suffisante pour rayer le verre. Ce sont les caractères de la silice et de ses variétés plus ou moins pures, communément désignées sous les noms de : *Jaspe lydien, Quartz résinite, Silex schisteux, Phyllade quartzeux noir*, etc., etc.

Voici deux analyses de pierres de touche de bonne qualité du Bureau de Garantie de Paris :

D'après Vauquelin.		D'après E. Dumas.	
Eau	2.500	SiO^2	84.40
SiO^2	85.000	Al^2O^3	5.25
Al^2O^3	2.000	Fe^2O^3	1.15
CaO	1.000	CaO	0.45
Charbon	2.700	MgO	0.15
Soufre	0.600	KO	0.69
Fer	1.700	NaO	1.70
Perte	4.500	LiO	traces
		PhO^5	0.05
		S	0.60
		Eau	0.70
		Matières organiques. Az	0.19
		Matières organiques. H	0.09
		Matières organiques. C	4.37
		Perte	0.25

Ces deux analyses se rapportent peut-être au même échantillon. On reconnait, par l'examen microscopique, que la dernière pierre, la meilleure du Bureau de Garantie, est du bois silicifié provenant d'une plante dicotylédone, voisine du genre *Rosthornia* de Unger. Ce fait n'est pas isolé ; certaines pierres de touche, provenant des Alpes, conservent encore la forme des végétaux d'où elles proviennent.

Les toucheaux employés au Bureau de Garantie sont des lames étroites de laiton (fig. 52), munies, à une de leurs extrémités, de lames d'alliages de titre connu, et réunies par une goupille à l'autre extrémité.

Ces lames ont 10 centimètres de longueur sur 1 de largeur, de façon à être facilement et fortement tenues à la main.

Le degré de confiance que l'on peut attribuer à l'essai au toucheau dépend presque exclusivement, en dehors de la grande habitude requise de la part de l'opérateur, de la composition même des alliages dont sont garnis les toucheaux. Leur titre doit être parfaitement connu par la synthèse et vérifié par

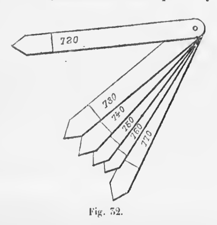


Fig. 32.

la coupellation et l'inquartation ; enfin leur couleur doit être identique à celle des objets essayés. On doit donc avoir des séries de toucheaux de différentes couleurs pour l'or rouge, l'or vert, l'or jaune, etc. Au Bureau de Garantie on a même soin de changer fréquemment les toucheaux pour les maintenir à la couleur des alliages industriels, qui varie avec la mode.

Pour des essais moins approchés, Chaudet indique l'emploi de trois séries de toucheaux ; l'une est formée d'or rouge, constitué par un alliage d'or et de cuivre ; la seconde, d'or vert, constitué par un alliage d'or et d'argent ; la troisième, d'or jaune, constitué par un alliage d'or, d'argent et de cuivre.

En se servant de toucheaux formés par un alliage identique à celui que l'on doit examiner, sauf pour la teneur en or, on peut arriver à définir le titre à 10 millièmes près.

La composition de l'eau régale, employée aux essais, n'a pas, dans le degré de précision de l'évaluation du titre, une importance comparable à celle de la composition des toucheaux. Il suffit que cette liqueur attaque lentement les alliages essayés. On la renforce avec de l'acide chlorhydrique ou on la dilue avec de l'eau, suivant les besoins. On la compose ordinairement de :

Acide nitrique à 1,34 de densité.	30 parties;
Acide chlorhydrique à 1,173.	2 parties;
Eau distillée.	25 parties.

Pour faire un essai à la pierre de touche, on frotte vivement la pièce à essayer, tenue au besoin dans une pince d'acier, sur la pierre de touche, de façon à produire une trace compacte de 15 à 20 millimètres de longueur sur 3 à 4 de largeur. On encadre cette trace entre deux traces de mêmes dimensions faites avec un des toucheaux, puis au moyen de la baguette de verre on passe de l'eau régale à la surface de la pierre, pour bien recouvrir les touches.

L'acide ternit lentement les traces métalliques et leur donne une coloration de plus en plus foncée, mais cette action est d'autant plus rapide que l'alliage est à un titre plus bas. On distingue donc, au bout de quelques secondes déjà, si le titre de l'alliage essayé est supérieur, égal ou inférieur à celui du toucheau employé. On essuie ensuite avec le chiffon la surface de la pierre et on vérifie encore si la trace d'or de la pièce essayée résiste plus au frottement que la trace du toucheau. On arrive ainsi facilement, par quelques épreuves, à placer le bijou essayé entre deux toucheaux de titres consécutifs et, par conséquent, à évaluer son titre avec quelque précision.

Comme vérification de l'homogénéité d'une pièce d'orfèvrerie, on en gratte la surface à différents endroits avec le grattoir, et on touche ces points avec une goutte d'eau régale prise au bout du fil de platine. L'action de l'acide doit être la même dans tous les points.

On doit éviter de toucher les pièces aux soudures, sauf pour vérifier la matière de ces dernières.

La sensibilité de l'essai à la pierre de touche décroît rapidement dès que l'on dépasse le titre de 750 millièmes, qui est le troisième titre légal pour les pièces d'orfèvrerie. On ne peut donc pas l'employer, avec une aussi grande approximation, pour les titres légaux de 840 et 920 millièmes.

b. DÉTERMINATION DU TITRE PAR LA COULEUR.

On peut arriver à déterminer approximativement, par la couleur, le titre des alliages d'or et d'argent et sans avoir recours à la pierre de touche; cette détermination est surtout utile pour avoir une première notion du titre des boutons de retour destinés à l'inquartation, et leur ajouter en connaissance de cause l'argent fin qui doit leur être incorporé.

L'opération consiste à comparer la couleur du bouton de retour, tel qu'il sort de la coupelle, à une série de boutons, de titre connu et préparés à l'avance par synthèse. Ces boutons sont contenus dans les cavités d'un étui et, à l'aide d'une pince, on place le bouton à essayer près des boutons de comparaison. L'examen doit se faire sur fond noir et sur fond blanc. Il convient, pour n'être pas gêné par l'éclat brillant des boutons, de souffler dessus pour les ternir avant de faire la comparaison.

D'après Goldschmidt, on arrive aussi à une bonne évaluation en comparant les boutons aplatis sur un *tas*, avec des fragments d'alliage de même forme, collés par ordre de titres sur une plaque de porcelaine.

Il faut éviter soigneusement que les gammes de comparaison ainsi établies soient exposées aux émanations d'acide sulfhydrique, qui en altèrent rapidement la couleur.

La sensibilité de cette méthode est naturellement assez faible; elle décroît rapidement du titre de 1000, au voisinage duquel quelques millièmes d'argent font changer rapidement la couleur, jusqu'au titre de 440, au-dessous duquel la couleur de l'alliage est identique avec celle de l'argent pur.

C. DÉTERMINATION DU TITRE PAR LA DENSITÉ.

La densité des alliages varie suivant les proportions des métaux composants, mais elle n'est pas, dans un grand nombre de cas, égale à la densité moyenne du mélange physique de ces métaux. Les combinaisons chimiques, formées par l'union des métaux, sont souvent accompagnées de contraction ou de dilatation qui modifient beaucoup la densité telle qu'elle pourrait être déduite des proportions des composants. Néanmoins, pour un alliage binaire de deux métaux de poids spécifiques très différents, on peut souvent arriver, par la mesure de la densité, à évaluer la composition de l'alliage avec une certaine approximation.

Ce principe, découvert dans les circonstances historiques que l'on connaît, par Archimède, à l'occasion de l'examen d'une couronne d'or allié d'argent, a été, depuis, étudié avec précision et peut rendre de réels services.

Roberts a étudié, à la Monnaie de Londres, la variation de la densité des monnaies d'or d'après leur titre, et il en a déduit un moyen de déterminer le titre par la densité.

Il a préparé par synthèse des alliages dont il a vérifié le titre par les méthodes usuelles; puis il les a examinés sous forme de disques comprimés entre des coins gravés, à la même pression que les monnaies. Cette précaution était nécessaire, car l'écrouissage fait varier la densité de l'or entre 19.258 et 19.567, et celle du cuivre entre 8.535 et 8.916.

Il a trouvé, jusqu'au titre de 860 millièmes, une variation simple et continue, tandis que pour l'alliage d'étain et de cuivre, on constate une loi compliquée par des alternatives de contractions et dilatations.

Le tableau suivant, qui juxtapose la série des densités et celle des densités calculées d'après l'hypothèse de la formation de l'alliage sans changement de volume, permet d'évaluer rapidement le titre d'un lot de monnaies d'or à l'aide de leur densité, et montre que, jusqu'au titre de 860 millièmes, l'alliage se comporte sensiblement comme un mélange des deux métaux.

Titre.	densité trouvée.	densité calculée.
1000	19.520	19.320
980	18.830	18.835
968	18.850	18.850
958	18.556	18.560
948	18.117	18.137
938	17.934	17.950
932	17.791	17.795
922	17.568	17.608
900	17.165	17.175
880	16.806	16.804
861	16.485	16.465

d. ESSAIS PYROGNOSTIQUES.

Les méthodes d'essais au chalumeau, qui ne peuvent pas être appliquées en général aux minerais d'or, à cause de la trop faible teneur de ces matières en métal précieux, s'appliquent, au contraire, avec avantage aux matières riches en or, et peuvent rendre de très grands services dans de petits ateliers qui seraient dépourvus de four à moufle.

On peut employer, avec le chalumeau, la plupart des méthodes d'analyse par voie sèche précédemment décrites.

La fonte plombeuse peut être faite facilement sur le support de charbon du chalumeau. On scorifie le plomb sur de petits scorificatoires en terre, ou sur des coupelles Le Baillif. On peut même pousser la scorification très loin, sur ces coupelles; mais il est préférable, pour arriver au bouton de retour, de se servir de petites coupelles de cendre d'os. on prépare facilement ces dernières sur le charbon lui-même, en opérant ainsi : on creuse dans le charbon une cavité de forme hémisphérique; on y comprime avec le pilon d'agate ou avec l'extrémité d'un tube fermé, de la cendre d'os très fine, à laquelle on donne ainsi une surface concave; avant de placer le culot de plomb sur la coupelle, on chauffe cette dernière avec la flamme oxydante du chalumeau.

Le plomb riche à coupeller est placé sur la coupelle par petits fragments. On ne peut pas, en effet, chauffer en une seule fois énergiquement un poids de plomb supérieur à quelques décigrammes; pour cette raison, on poussera assez loin la scorification du plomb si l'on est obligé de la faire.

La coupellation marche à peu près comme si elle était faite au moufle; toutefois, on comprend que, dans les conditions que nous étudions, la coupelle n'est chauffée que par la partie supérieure, elle ne peut donc pas absorber autant de litharge que lorsqu'elle est placée dans le moufle. On sera donc quelquefois obligé de passer le bouton dans une autre coupelle, ce qui ne présente aucune difficulté. Au fur et à mesure de l'avancement de l'essai, on doit modérer la force du souffle, pour ne pas s'exposer à faire sortir de la coupelle le bouton de retour. Ce bouton est traité, pour le dosage de l'or, comme les boutons de coupellation ordinaire. Toutefois, il se présente fréquemment des boutons trop petits pour être pesés sur les meilleures balances. On emploie alors, avec avantage, pour la détermination du poids de ces boutons, la mesure de leurs diamètres. Au-dessous de 1/2 milligramme, les boutons sont assez sphériques pour que ce diamètre donne une mesure très approchée de leur volume, et par conséquent de leurs poids, s'ils sont composés d'or pur.

Le diamètre se mesure, soit avec l'échelle de Plattner, soit plus exactement avec le comparateur Palmer à vis micrométrique, dont on fait un usage fréquent dans les ateliers de bijouterie pour la mesure des fils fins et des plaques minces de métaux. D'après Goldschmidt, on arrive à une précision encore plus grande en mesurant le bouton avec un microscope muni d'un micromètre.

Si l'on examine un alliage d'or et d'argent, la mesure du diamètre ne peut

pas donner le poids du bouton; mais on peut le calculer, avec une approximation suffisante, après une inquartation préalable.

Pour faire cette inquartation, on détermine approximativement, d'après la couleur, le titre du bouton d'or argentifère; on calcule le poids de l'or contenu d'après le diamètre, en admettant que la densité de l'alliage est égale à celle due au mélange physique des deux métaux, puis on ajoute le poids d'argent nécessaire à l'inquartation. Ce dernier s'évalue facilement en coupant une longueur déterminée d'un fil d'argent fin dont on connaît le poids par centimètre. La fusion des deux métaux s'effectue aisément au chalumeau sur la coupelle, ou même sur le charbon.

Le bouton est aplati sur un *tas*, et traité par l'acide azotique dans un tube de verre fermé, en observant les précautions ordinaires. L'or pur ainsi obtenu est recueilli en renversant avec soin le tube sur un verre de montre et en absorbant le liquide en excès avec un morceau de papier buvard. On lave l'or à l'eau pure, on le sèche sur le verre de montre, et on le fait glisser doucement sur le charbon. On le fond ensuite au chalumeau en un globule parfaitement sphérique, s'il ne pèse pas plus d'un 1/2 milligramme.

Si le bouton est en or pur, on obtient directement son poids par la formule

$$p = \frac{1}{6}\pi D^3 \delta$$

δ étant la densité de l'or, soit 19,25. Il suffira donc, pour avoir le poids cherché, de multiplier le cube du diamètre par $\frac{1}{6} \times 3,14 \times 19,25$, soit par 10,07.

Si l'on avait obtenu précédemment un bouton d'or argentifère, et plus volumineux par conséquent, on calculerait le poids de l'argent contenu, soit par différence dans le cas où l'on aurait pu peser le premier bouton argentifère, soit en admettant que l'alliage s'est fait sans contraction ni dilatation, et en calculant l'augmentation de volume due à l'argent. Le poids p' de l'argent est égal à la différence de volume des deux sphères, multiplié par la densité 10,39 de l'argent,

$$p' = \frac{1}{6}\pi (D^3 - d^3)\, 10,39$$

ou bien

$$p' = 5,42\, (D^3 - d^3)$$

donc le poids de l'argent en milligrammes est égal à la différence des cubes des diamètres des deux boutons, exprimés en millimètres, multipliée par 5,42.

e. MÉTHODES DIVERSES APPLIQUÉES A DES PRODUITS SPÉCIAUX.

Essai du pourpre de Cassius. — On fait fondre une partie de pourpre de Cassius avec 3 parties de carbonate de soude. La masse refroidie est dissoute dans l'eau, et l'on filtre la dissolution. L'or reste sur le filtre; on lave, on dessèche et on incinère le filtre, et l'on passe les cendres à la coupelle avec du

plomb pauvre. On précipite l'étain de sa dissolution, en acidifiant par l'acide chlorhydrique et précipitant le métal par un courant d'hydrogène sulfuré. La proportion de l'or varie de 24 à 79 %. La perte au feu (humidité et chlore) est ordinairement de 8 % (A. Bolley).

Distinction de la dorure au feu et de la dorure galvanique. — On dissout par l'acide azotique un fragment de la matière dorée. Le support se dissout et il reste des lamelles d'or qu'on examine.

Les lamelles provenant de la dorure au feu présentent une couleur brunâtre terne du côté du support. Elles sont criblées de petits trous laissant passer la lumière.

Les lamelles provenant de la dorure galvanique sont également brillantes des deux côtés (A. Bolley).

Distinction des dorures à la feuille. — L'or en feuilles est appliqué sur le bois ou divers supports au moyen d'une colle soluble dans l'eau bouillante. On peut le détacher par l'eau, et traiter le résidu par les méthodes précédemment indiquées, pour y doser l'or. Mais on ne fait guère cette opération que pour récupérer l'or des dorures. On distingue facilement la dorure à l'or fin de la dorure faite avec des feuilles d'or à bas titre, ou des feuilles de clinquant, par l'action d'une goutte d'acide nitrique sur la dorure. La dorure fausse noircit rapidement et la liqueur prend une teinte verte, caractéristique des sels de cuivre formés. La dorure à l'or fin reste inattaquée.

Distinction des galons dorés à l'or fin ou faux. — Le galon est formé par une âme en soie sur laquelle est enroulé un fil métallique fin. Pour séparer le métal de son support, on fait bouillir le galon, coupé très menu, dans une solution concentrée de soude ou de potasse caustique. L'alcali dissout la soie et laisse le métal inattaqué. Ce dernier doit résister à l'acide nitrique, s'il est formé d'or pur. On réunit les fragments de métal dans un culot par une fusion avec un peu de plomb pauvre dans la coupelle et on examine, comme il a été décrit précédemment, le bouton d'or obtenu. Le galon faux est attaqué rapidement par l'acide nitrique, sans résidu d'or métallique. S'il est formé par un fil d'argent doré, on retrouve l'or métallique dans le résidu de l'attaque à l'acide.

Distinction du plaqué d'or et évaluation de son titre. — La qualité de l'or du plaqué se reconnait facilement au toucheau et à la pierre de touche. Pour évaluer la quantité d'or existant sur un objet de plaqué, on doit détacher l'or de son support. On y arrive sans abimer les supports de laiton ou de cuivre, en opérant ainsi :

L'objet à dédorer est recouvert au pinceau d'une solution concentrée de sel ammoniac dans le vinaigre. Il doit être chauffé suffisamment pour que l'enduit sèche rapidement; puis, après l'avoir bien enduit de sel ammoniac, on le porte

au rouge sombre, sans dépasser cette température. Le sel ammoniac pénètre par tous les pores de l'or et le détache. On plonge ensuite la pièce chaude dans l'acide sulfurique très étendu; tout l'or se détache et tombe au fond du vase, où on le recueille pour le doser par coupellation. (Manuel Roret.)

Dosage de l'or dans les eaux de couleur. — Les eaux de couleur sont le résidu de la mise en couleur des bijoux; cette opération s'effectue, comme on le sait, en attaquant les pièces fabriquées par l'eau régale faible, qui dissout presque uniquement le cuivre. Après quelque temps d'usage, les eaux de couleur tiennent assez d'or pour qu'on en retire ce métal avec profit.

On précipite l'or, dans un poids connu de liqueur, par le protosulfate de fer. Le précipité, recueilli sur un filtre, est coupellé et pesé avec les précautions ordinaires.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE.

BIBLIOGRAPHIE

INDEX ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

CONSULTÉS POUR LA RÉDACTION DE « L'OR DANS LE LABORATOIRE »

A

Aaron (C.-H.). *Assaying.* San Francisco, 1885.
Achiardi. *Metalli.* Milan, 1883.
Agricola (G.). *De re metallica.* Bâle, 1561.
Aidarow. *Bergwerksfreund*, t. XVIII.
Aikin (A.). *Dictionary of Chemistry and Mineralogy.* 1807.
Allen (H.). *Chem. news*, t. XXV.
Ameilhon. Notices et extraits des manuscrits de la Bibliothèque nationale.
Ansell (G.-F.). *A Treatise on coining.* 1862.

B

Balling. *Manuel pratique de l'art de l'essayeur*, trad. par le Dr L. Gautier. Paris, 1881
Bapst. *L'Étain.* Paris, 1885.
Barba (Alph.). *Métallurgie, ou Art de tirer et de purifier les métaux*, traduit de l'espagnol. La Haye, 1782.
Barral. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e sér., t. XVIII.
Becquerel (père et fils). — *Traité d'électricité et de magnétisme.* Paris, 1855.
Bergman. *Opuscules*, t. II.
Bergmann (E. von). *Die Anfänge des Geldes in Ægypten.* Wien, 1872.
Berthelot (M.). *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie.* Paris, 1835
— *Origines de l'alchimie.* Paris, 1885.
— *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e sér., t. XV et XVIII.
— *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVIII.
— *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXVIII, LXXXIX et XCIV.
— *Revue scientifique*, t. XXXVIII, XXXIX.
Berthier. *Traité des essais par la voie sèche.* Paris, 1847.
Berzélius. *Traité de chimie.* 1846.
— *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e sér., t. XVIII.
Bodeman (Th.) *Anleitung zur berg. und hüttenmännischen Probirkunst.* Clausthal, 1845.
Bolley. *Ann. de Pharmacie*, t. XXXIX.
Bolley et Kopp. *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques appliqués aux arts et à l'industrie*, trad. par le Dr. L. Gautier. Paris, 1877.
Bonsdorff. *Poggend. Ann.*, t. XVII.

Borrichius. *De ortu et progressu chemiæ*. Copenhague, 1668.
— *Hermetis Ægyptiorum et chemicorum sapientia*. Copenhague, 1674.
Böttger. *Jahresbericht*, 1863.
Boué (Placide). *Traité d'orfèvrerie, bijouterie et joaillerie*. Paris, 1832.
Boussingault. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e sér., 1832, t. LI.
Brandis. *Das Münz-Mass und Gewichtwesen in Vorderasien bis auf Alexander den Grossen*. Berlin.
Brescius. *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXXV.
Buoæus Gulielmus. *De Asse et partibus ejus*. Basileæ, 1559.
Buisson. *Journ. de Pharmacie*, t. XVI.

C

Cadiat et Dubost. *Traité d'électricité industrielle*. Paris, 1885.
Cahours (A.). *Traité de chimie générale*. Paris, 1878.
Carnot (A.). *Bull. de la Soc. chim.* 1883.
— *Cours inédit de Docimasie de l'École supérieure des mines.*
Caryophilus *De antiquis auri, argenti, stanni, aeris, ferri, plumbique fodinis*. Vienne, 1757.
Cavazzi (A). *Gazzetta chimica italiana*, t. XV.
Chabas. *Recherches sur les poids, monnaies et mesures des anc. Égyptiens*. Paris, 1878.
Chancourtois (B. de). — *La Vis tellurique*. Paris, 1863.
Chaudet. *L'Art de l'essayeur*. Paris, 1835.
Chester (A.-H.). *Journ. de Silliman*, t. XVI.
Chevillot. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e sér., t. XXVI.
Church. *Chemical news*, 1871.
Cramer (J.-A.). *Elementa artis docimasticæ*. Lugduni Batavorum, 1744.
Croockewit. *Journ. für praktische Chemie*, t. XLV.
Crookes (W.). *Journ. of the Chem. Soc. of London*. 1864.
Cumenge (E.). Note relative à l'emploi de la vapeur d'eau dans certaines opérations métallurgiques. — *Annales des mines*, t. I, 1852.
Cumenge et Fuchs. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*. 1879.

D

D'Arcet. In Pelouze et Fremy : *Traité de chimie générale*.
Daremberg et Saglio. — *Dictionnaire des antiquités grecques et romaines*. Paris.
Debray (H.). *Traité de chimie générale*. Paris, 1885.
— Article : Essais, dans *Dictionn.* de Würtz. Paris, 1876.
— *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXIX et LXXV.
Descamps. *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LXXXVI et XC.
Dumas. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e sér., t. XLIV.
— *Leçons sur la philosophie chimique*. Paris, 1878.

E

Egleston (Th.). *Amer. Inst. min. Eng. Trans.*, t. IX.
— *The formation of gold nuggets and placers deposits*. New-York, 1881.
— *Some researches of amalgamation of gold and silver*. New-York, 1814.
Engelhardt (Fr.). *The noble Metals. Amer. Journ. of Mining*, t. II.
Etard. Cyanures d'or. *Dict.* de Würtz (Suppl.).

F

Faraday. Experimental relations of gold (and other metals) to light. — In *Phil. Trans.* 1857.
Figuier. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e sér., t. XI.
Figuier (L.). *L'Alchimie et les Alchimistes*. Paris, 18 0.

Finot et Bertrand. *Traité d'analyses chimiques.*
Fischer. *Poggendorff's Ann.*, t. XVII.
— *Dingler's Polyt. Journ.*, t CLXXXII.
Fizeau. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e sér. t. LVIII.
Fontenelle-Malepeyre et Romain. — *Manuel complet du bijoutier-orfèvre.* Paris, 1886.
Foord (G.). New Method of weighing applicable to the gold bullion assay. — *Trans. Roy. Soc. of Victoria.* 1875.
Fordos. *Journ. de Pharm.*, t. XXVII.
Fremy. *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXI.
Fresenius. *Traité d'anal. chim. quant.*, trad. par M. Forthomme. Paris, 1879.
Fuchs. *Poggend. Ann.*, t. XXVII.
Fuchs (Edmond). Voir Cumenge et Fuchs.

G

Gay-Lussac. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e sér., t. XLIV.
Gmelin. *Geschichte der Chemie.* Göttingen, 1796.
Gobet. *Les anciens minéralogistes du royaume de France.* Paris, 1779.
Goddart (Jonathan). — Experiments of refining gold with antimony. — In *Philos. Trans.* 1676.
Graham. *Philosophical Transactions.* 1806.
Gramp (B.). *Deutsche chem. Gesellsch.* 1874.
Gray. *Operative Chemist.* London, 1828.
Grimaux. *Cours inédit de chimie de l'École polytechnique.* 1885.
Guettier. *Guide pratique des alliages.*

H

Haase. *Zeitschrift für Chemie*, t. V.
Hauch. *Œst. Zeit. für Berg. und Hüttenw.*, t. XXIV.
Haussmann (F.-L.). *Beiträge zür metallurgischen Krystallkünde. Abhandl. d. Königl. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Göttingen.* 1850.
Héron de Villefosse. — *De la richesse minérale.*
Hoefer. *Histoire de la chimie.* 1843.
Holtzapffel (A.). *Turning and mechanical manipulations, etc* 1843.

J

Jars. *Voyages métallurgiques.* 1774-1781.
Johnson et Calvert. — *Wagner's Jahresbericht.* 1859, t. V
Johnston. *Edinb. Journ. of Sc.*, t. III.
— *Philosoph. Magaz.*, t. IX.
Jüptner (H. de). *Zeitschrift für analyt. Chem.*, t. XVIII.

K

Kandelhardt. *Gold-Probirverfahren.*
Karmasch. *Houdwörterbuch der Chemie.* 1859.
Karsten. *System der Metallurgie.*
— *Handwörterb. der Chem.* 1859.
— *Archiv.*
Kasantzeff. *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXX.
Kerl (Bruno). *Metallurgische Probirkunst.* 1880.
— *Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde.* 1865.
— *Grundriss der Metalhüttenkunde.* 1880.
Knapel. *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CLXVII et CLXVIII.
Kopp. *Geschichte der Chemie.* Brunswick, 1843-1847.
— *Beiträge zür Geschichte der Chemie.* Brunswick, 1869-1875.
Krüss (G.) *Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes.* München, 1880

L

Laboulaye. *Dictionn. des Arts et Manufactures.*
Lampadius. *Grundriss einer allgemeinen Hüttenkunde.* Göttingen, 1827.
Langsdorf. *Handwörterbuch der reinen und angewandt en Chemie.* 1859.
Lapparent (A. de). *Traité de minéralogie.* Paris, 1883.
Lenglet du Fresnoy. — *Hist. de la philosophie hermétique.* La Haye, 1742.
Lenormant (Fr.). *La monnaie dans l'antiquité.* Paris, 1878.
Lepsius. *Les Métaux chez les Égyptiens.* Biblioth. des Hautes études, 30e fasc. 1877.
Levol. Mémoires sur les alliages considérés sous le rapport de leur composition chimique. In *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e sér., t. XXX. 1850.
— *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e sér., t. I.
Lewis (W.). *Commercium philosophico-technicum.* London, 1763.
Lindbom. *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIX.
Lindet. *Bull. de la Soc. chim.* 1884.
— *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, 1886.
Lucas (Samuel). *Memoirs of the literary and philosophical Society of Manchester.* 1815.

M

Macquer. *Dictionnaire de Chimie.* Paris, 1778.
Malaguti et Durocher. — *Recherches sur l'association de l'argent aux minéraux métalliques.* Paris, 1850.
Marcadieu. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e sér., t. XXXIV.
Maspero (G.). *L'Archéologie égyptienne.* Paris, 1887.
Matthiessen. *Wagner's Jahresbericht.* 1861.
— *Philos. Trans.* 1866.
— *Poggendorff's Ann.*, t. CX.
— *London Roy. Society Proceedings*, t. XI.
Merz et Weith. *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVII.
— *Deutsche Chem. Gesellsch.* 1876.
Mitchell. *Manual of practical Assaying.*
Mommsen. *Histoire de la monnaie romaine.* Paris, 1868.
Muir (Patt.). *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVIII.
Müller. *Jahresbericht über die Forschritte der Chemie.* 1885.

N

Nicklès. *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXII et LXIII
— *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e sér., t. X.

O

Oberkampf. *Ann. de Chim.*, t. LXXX.
Ott (Ad.). *Journ. Franklin Inst.*, 3e sér., t. LVII.

P

Pearce (R.). *Engl. and Min. Journ.* 1885.
Pelletier. *Ann. de Chim. et de Phys.* 2e sér., t. XLIV.
Pelouze et Fremy. *Traité de chimie générale.* 1865.
Percy (J.). *The Metallurgy of Lead, including Desilverization and Cupellation.* London, 1870.
— *Silver and Gold*, part. I. London, 1880.

PEREZ DE VARGAS. *Traité singulier de métallique*, trad. de l'espagnol. Paris, 1745.
PERRY (W. Nelson). *Eng. and Mining Journ.* 1879.
PERSOZ. *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire.* 1839.
PETTENKOFER. *Bergwerksfreund*, t. XII, 1849.
— *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CIV.
PHILLIPS (J.-A). *The Mining and Metallurgy of gold and silver.* London, 1867.
— *Gold Mining and Assaying.* London, 1852.
PLATTNER. *Die Metallurgischen Röstprozesse.* 1856.
PLINE. *Histoire naturelle.* Éditions : Panckoucke, 1833 ; Sillig, 1851 ; Nisard, 1860.
POST. *Traité complet d'anal. chim. appliquée aux arts industriels*, trad. par le Dr L. Gautier. Paris, 1884.
POUILLET. *Éléments de physique.* 1852.
PRINSEP. *Philos. Trans.* 1828.
PRAT *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXX.
PROUST. *Journ. de Phys.*, t. LXII.
PULLER. *Zeitschr. für analyt. Chem.* 1871.

R

RAMMELSBERG (C.-F.). — *Handbuch der Mineralchemie.* 1870.
— *Lehrbuch der chemischen Metallurgie.* 1865.
RASCHIG (F.). *Liebig's Ann. der Chemie*, t. 235.
RAYMOND (Rossiter-W.). — *Silver and Gold.* New-York, 1873.
REITMEIER *Geschichte des Bergbaues und Hüttenwesens bei den alten Völkern.* Gœttingue, 1785.
REYNOLDS (A.). *Chem. news*, t. X.
REUTER. *Berg. und hüttenm. Zeit.* 1866, t. XXV.
RIEMSDIJK (VAN D.). *Archives néerlandaises*, t. III, 1868.
— *Chem. news*, t. XLI.
RIVOT. *Traité de Docimasie.*
— *Ann. des Mines*, 6e sér., t. XVIII.
ROBERTS AND J.-N. LOCKYER. — *Philos. Trans.* 1874.
ROCHAS (A. DE). L'or alchimique. In *La Nature.* 1886.
RONCHAUD (L. DE). Article : Aurum, *in Dict. des antiquités grecques et romaines.*
ROSE (H.). *Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie.* 1851.
ROSSIGNOL (J.-P.). *Les métaux dans l'antiquité.* 1863.
RÖSSLER (H.). *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCVI.
ROSSWAG (C.). *Métallurgie de l'argent*, 1885.
— *Désargentation des plombs d'œuvre.*
ROUSSEAU. *Généralités sur les métaux, les oxydes et les sels.* 1885.

S

SABATIER (L.). *Production de l'or, de l'argent et du cuivre chez les anciens.* Saint-Pétersbourg, 1850.
SALVÉTAT (A.). *Leçons de céramique.* Paris, 1857.
SAVOT. Recherches sur la métallurgie des anciens, dans l'ouvrage de Gobet : *Les anciens minéralogistes du royaume de France.* Paris, 1779.
SCHEFER (H. W.). *Die Alchemie, ihr ägyptisch-griechischer Ursprung, und ihre weitere historische Entwicklung.* Flensburg, 1887.
SCHIEL (J.). *Poggend. Ann.*, t. CLV.
— *Poggend. Ann.*, t. CLIX.
SCHIERN (Fréd.). *Sur l'origine de la tradition des fourmis qui ramassent l'or.* Copenhague, 1873.
SCHLÜTER. *De la fonte des mines*, trad. par Hellot. Paris, 1779.
SCHMIEDER. *Geschichte der Alchemie.* Halle, 1832.
SCHOTTLAENDER. *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.* 1885.
— *Liebig's Ann. Chem.*, t. CCXVII.
SCHÜTZENBERGER (P.). — *Traité de chimie générale.* Paris, 1881.
SCHWARZ (H.). *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CCXVIII.

SIMONIN (L.). *L'Or et l'Argent*. Paris, 1880.
SKEY (W.). On the mode of producing auriferous alloys by wit processes. *Trans. New-Real Inst.*, t. V.
— On the oxidation of gold and supposed oxidation of mercury by oxygen in presence of water. *Trans. New-Real Inst.*, t. VIII.
SMITH (W.). *A Dictionary of Greek and Roman geography*. London, 1873.
SONSTADT (E.). *Chem. news*, t. XXVI.
SOUZA (E. DE). *Deutsche Chem. Gesellsch.* 1875 et 1876.
SPON. *Dictionary of engineering*. 1874-1881.
STAS (J.-S.). *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, etc.* 1865.
STETEFELT (A.). *Trans. of Am. Inst. of Min. Eng.* 1885.
STRABON. *Géographie universelle.*

T

TENNER. *Handbuch der Metall-legirungen.* 1860.
TERREIL (A.). *Tr. pratique des essais au chalumeau.* Paris, 1876.
THOMSEN. *Journ. f. praktische Chem.*, 2ᵉ sér., t. XIII.
— *Deuts. Chem. Gesells.* 1877.
THOMSON. *History of Chem.* London, 1830.
TOOKEY (C.). *Journ. of the Chem. Society.* 1870.

U

URE. *Dictionary of Arts, Manufactury and Mines.* 1839.

V

VIOLLE. *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXI.

W

WAGNER. *Nouveau traité de chimie industr.*, trad. par le Dʳ L. Gautier. Paris, 1878-79.
WEISKOPF. *Pol. Notizbl.*, t. XXVIII.
WETZLAR. *Schweizer's Jahrbüch der Chem. u. Phys.* 1828.
WILLIAMS (G.). Article : Sinaï, *in A Dict. of Greek and Rom. geography.*
WILM (E.). Article : Or, dans *Dict. de chim.* de Würtz.
WITTSTEIN. *Zeitschrift für Chem.*, t. V.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

L'OR DANS LE LABORATOIRE

CHAPITRE I

HISTOIRE DE LA CHIMIE DE L'OR. — ALCHIMIE

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'OR

CHAPITRE III

COMBINAISONS CHIMIQUES DE L'OR

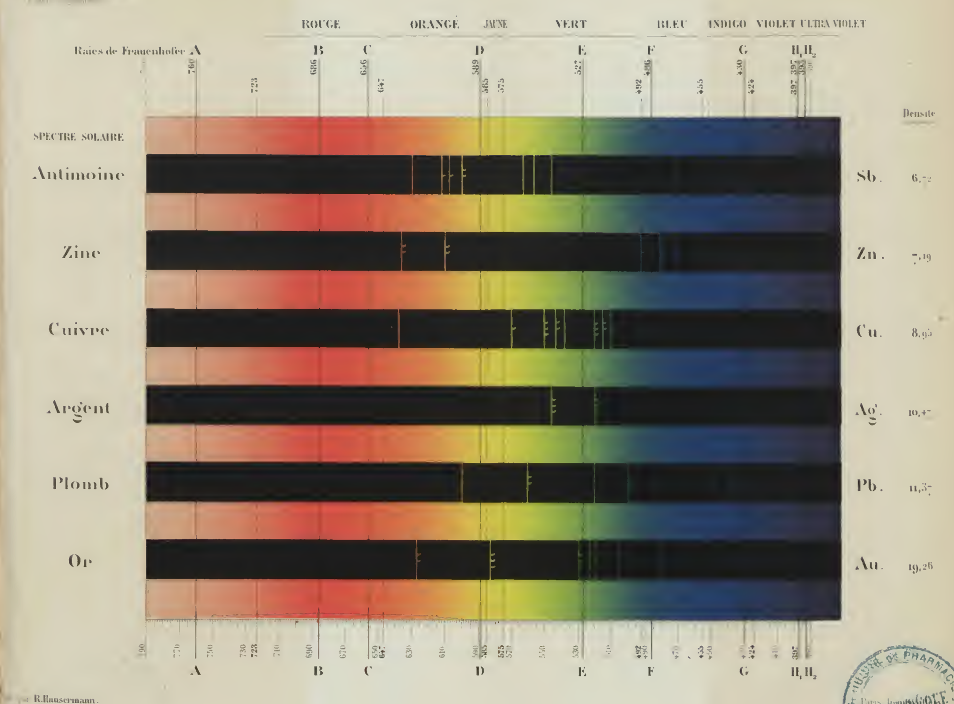
CHAPITRE IV

ALLIAGES

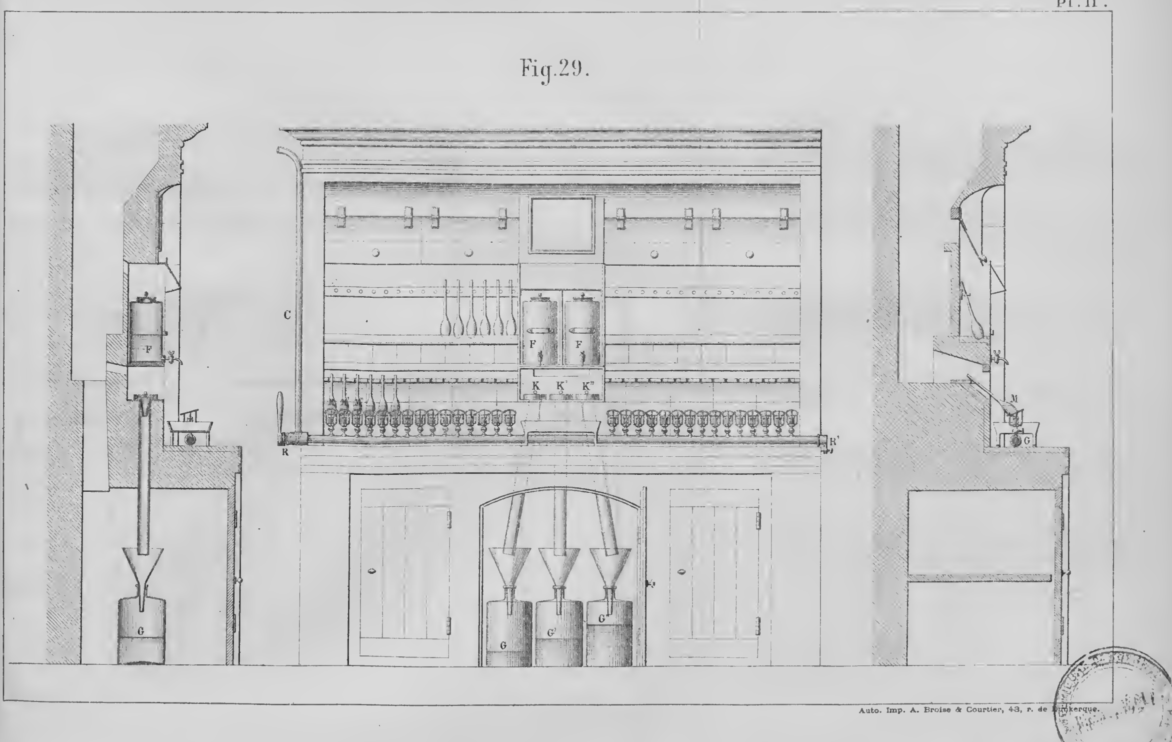
CHAPITRE V

DOCIMASIE

15551. — Imp. générale A. Lahure, 9, rue de Fleurus, à Paris.



R.Hausermann.



Auto. Imp. A. Broise & Courtier, 43, r. de Dunkerque.